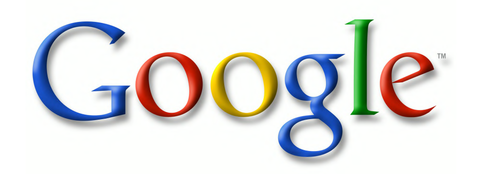






ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

24
1897

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS in Stockholm, M. BERTHELOT in Paris, J. W. BRÜHL in Heidelberg,
H. Le CHATELIER in Paris, C. M. GULDBERG und P. WAAGE in Christiania,
A. HORSTMANN in Heidelberg, H. LANDOLT in Berlin, O. LEHMANN in Karlsruhe,
D. MENDELEJEW und N. MENSCHUTKIN in St. Petersburg, W. NERNST in Göttingen,
L. F. NILSON und O. PETTERSSON in Stockholm, L. PFAUNDLER in Graz,
W. RAMSAY in London, F. M. RAOULT in Grenoble, R. SCHIFF in Modena, W. SPRING in Lüttich,
J. THOMSEN in Kopenhagen, T. E. THORPE in London

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN.

XXIV. BAND. ~~4. HEFT.~~

MIT DEM BILDNIS VON CARL WILHELM SCHEELE UND 27 FIGUREN IM TEXT,
NEBST TITEL UND INHALT, SOWIE REGISTER ZUM XXII.—XXIV. BANDE.

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1897.

Ausgegeben am 31. Dezember 1897.

Inhalt.

Referate:



L. Hess sc.

Carl Wilhelm Scheele.

geboren zu Stralsund d. 19ten December 1742;
gestorben zu Köping d. 21ten May 1786.

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.

Meisenbach Riffarth & Co. Leipzig.

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE,
D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, W. NERNST IN GÖTTINGEN,
L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ,
W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE, R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN.

VIERUNDZWANZIGSTER BAND

MIT DEM BILDNIS VON CARL WILHELM SCHEELE,
92 FIGUREN IM TEXT, SOWIE DEM REGISTER ZUM XXII.—XXIV. BANDE.

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1897.



[illegible] ilhelm Scheele.
[illegible] und d. [illegible] December [illegible]
[illegible] köping d. [illegible] May 1786

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE,
D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, W. NERNST IN GÖTTINGEN,
L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ,
W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE, R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN.

VIERUNDZWANZIGSTER BAND

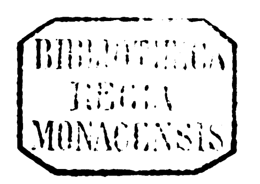
MIT DEM BILDNIS VON CARL WILHELM SCHEELE,

92 FIGUREN IM TEXT, SOWIE DEM REGISTER ZUM XXII.—XXIV. BANDE.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1897.


BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

Inhalt des vierundzwanzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 28. September 1897.

Referate:

Heft 2.

Ausgegeben am 29. Oktober 1897.

Referate:

Heft 3.

Ausgegeben am 3. Dezember 1897.

Referate:



Bücherschau.



Seite

Heft 4.

Ausgegeben am 31. Dezember 1897.

Referate:



Ueber das chemische Gleichgewicht zwischen Aethylalkohol und Schwefelsäure.

Von

Arthur Zaitschek.

Zur Lösung der Schwefelsäurehydratfrage wurden schon mehrfach Untersuchungen angestellt, deren Ergebnisse jedoch nur betreffs des Schwefelsäuredihydrats ($H_2SO_4 + H_2O$) übereinstimmen, in Frage der höheren Hydrate hingegen einander teilweise widersprechen.

Thomsen[1]) ist der Ansicht, dass eine Schwefelsäurelösung immer das Monohydrat enthält, während das krystallisierende Dihydrat nur in festem Zustande vorkommt. Durch Ermittlung der Gefrierpunktsdepression in verschiedenen Schwefelsäurelösungen suchten Pickering[2]), Raoul Pictet[3]), dann Pfaundler und Schnegg[4]) diese Frage zu entscheiden. Die beiden ersten Forscher betrachten das Vorhandensein zahlreicher Hydrate als erwiesen, die beiden letzteren Forscher behaupten hingegen, dass jede konzentrierte Schwefelsäurelösung als gegenseitige Lösung des Mono- und Dihydrats zu betrachten sei.

Mendelejeff[5]) stellte die Veränderungen des spezifischen Gewichtes verschiedener Schwefelsäurelösungen mit dem Prozentgehalte graphisch dar, und folgert aus den sechs Bruchstellen der erhaltenen Linie auf ebensoviele Schwefelsäurehydrate.

Dieselben Hydrate und noch ein der $H_2SO_4 + 12H_2O$ Zusammensetzung entsprechendes Hydrat fand Holland Crompton[6]), als er auf ähnliche Weise wie Mendelejeff die Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeit mit dem Prozentgehalte untersuchte. Mit dem Studium der elektrischen Leitfähigkeit befasste sich auch Bouty[7]), während Bour-

[1]) Ann. der Physik und Chemie **90**, 261; Berichte d. d. chem. Ges. **3**, 496; Thermochem. Unters. **3**, 17.

[2]) Chem. News **60**, 46; **64** (July); Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1099 und 1314.

[3]) Compt. rend. **119**, 642—45.

[4]) Wiener akad. Ber. **71**, 155; (1875), 40.

[5]) Diese Zeitschr. **1**, 274.

[6]) London Chem. Soc. 87; Chem. News **56**, 255.

[7]) Compt. rend. **98**, 140 und **108**, 393.



goin[1]) aus der Elektrolyse folgerte, dass in Schwefelsäurelösungen, welchen die Zusammensetzung $H_2SO_4 + H_2O - H_2SO_4 + 250 H_2O$ zukommt, die Schwefelsäure als Orthosäure enthalten ist.

Optische Untersuchungen vollzog van der Willigen[2]), während Schneider[3]) die Dichte des Hydratwassers der Schwefelsäure bestimmte. Er fand, dass die Schwefelsäure das eine Molekül Wasser zur Dichte $\frac{4}{5}$, das andere zur Dichte $\frac{6}{5}$ verdichte; mehr Wasser bindet die Schwefelsäure nicht, woraus folgt, dass selbe nur zwei Hydrate bildet. Zur selben Schlussfolgerung gelangte Harry C. Jones[4]), der die einesteils durch Wasser, andernteils durch Schwefelsäure, sowie durch Wasser und Schwefelsäure bewirkte Gefrierpunktserniedrigung der Essigsäure bestimmte.

Aus den aufgezählten Daten geht hervor, dass die Litteraturangaben bezüglich der höheren Hydrate voneinander wesentlich abweichen. Auf gefällige Anregung des Herrn Professors v. Than befasste ich mich mit dieser Frage, indem ich die Bedingungen zu ermitteln suchte, unter welchen die Grundgesetze der chemischen Mechanik auf die Reaktion zwischen Äthylalkohol und Schwefelsäure anwendbar sind. Bevor ich die Ergebnisse meiner Untersuchungen feststelle, will ich in Kürze den bei meinen Experimenten eingehaltenen Weg anführen.

Experimenteller Teil.

Die Ausgangsmaterialien bei meinen Versuchen bildeten Schwefelsäure und absoluter Äthylalkohol. Letzteres Präparat wurde durch Behandeln des käuflichen absoluten Äthylalkohols mit Kalk in der bekannten Weise bereitet; die Schwefelsäure benützte ich entweder als konzentrierte 95—96 $^0/_0$ ige Säure, oder aber ich bereitete aus dieser Säure durch Mengen mit rauchender Schwefelsäure oder durch Ausfrieren eine noch konzentriertere, durch Vermischen mit Wasser hingegen erhielt ich eine Reihe verdünnterer Säuren.

In einigen Fällen benötigte ich auch Äthylschwefelsäure, welche ich dadurch erhielt, dass ich eine drei Mol-Gewichten entsprechende Menge absoluten Äthylalkohols mit einem Mol-Gewichte Schwefelsäure eine halbe Stunde auf 45° erwärmte, hiernach das Gemenge in einem mit kaltem Wasser teilweise gefüllten hohen Glascylinder auf das zwei-

[1]) Bull. Soc. Ch. (2) **12**, 433.
[2]) Arch. néerl. **3**, 122.
[3]) Monatshefte **11**, 166.
[4]) Diese Zeitschr. **13**, 419.

fache Volumen verdünnte und die nicht in Ester verwandelte Schwefelsäure durch kohlensaures Baryum als schwefelsaures Baryum abschied. Das äthylschwefelsaure Baryum bleibt in Lösung; durch das genaue Abscheiden des Baryums durch Schwefelsäure wurde reine Äthylschwefelsäure erhalten, die ich abhob und über Schwefelsäure im Vacuum konzentrierte.

Von den auf diese Weise vorbereiteten Präparaten schloss ich abgewogene Mengen von Äthylalkohol und Schwefelsäure, bezw. von Ester und Wasser in kleine Röhrchen oder in genau schliessende Stöpselfläschchen. Bei Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse erhitzte ich die gemengten Flüssigkeiten auf 45°, da sich diese Temperatur für die genannten Versuche als die geeignetste erwies. Die Reaktionsgeschwindigkeit mass ich bei 41°; die Beständigkeit der Temperatur sicherte ich mir durch Benutzung des Ostwaldschen Thermoregulators oder eines Gasregulators.

Das Fortschreiten der Reaktion verfolgte ich durch zeitweilige Titrierung eines Teiles der Flüssigkeit; zur Titrierung benutzte ich von Kohlensäure durch Kalk befreite normale Ätznatronlösung. Hat man nun bei den einzelnen Versuchen die ursprüngliche Menge der Schwefelsäure konstatiert, so ergiebt die Titrierung den Schwefelsäuregehalt und ebenso den Gehalt der in der Flüssigkeit vorhandenen Äthylschwefelsäure. Es ist nämlich bei dieser Berechnung nur das in Betracht zu ziehen, dass die Äthylschwefelsäure halb so viel Natronlauge sättigt, als die freie Schwefelsäure. Zeigte sich innerhalb 24 Stunden kein Unterschied beim Titrieren, so konnte angenommen werden, dass sich im System das chemische Gleichgewicht eingestellt habe.

Aus dem Titrierungsresultat war, wie bereits erwähnt, die gebildete Estermenge leicht zu berechnen und aus dieser konnte durch Aufstellen einfacher Gleichungen die bei Eintritt des chemischen Gleichgewichtes vorhandene Menge von Äthylalkohol, Schwefelsäure und Wasser bestimmt werden; dividiert durch das Mol-Gewicht ergab sich die Konzentration der vorhandenen Verbindungen. Durch meine weiteren Untersuchungen trachtete ich zu ermitteln, unter welchen Bedingungen das Verhältnis der zusammengehörigen Konzentrationen, die Gleichgewichtskonstante, wirklich konstant bleibt.

Untersuchung des chemischen Gleichgewichtes.

Den Ausgangspunkt dieser Untersuchungen bildete die experimentelle Beweisführung dessen, dass die Reaktion zwischen Äthylalkohol

und Schwefelsäure thatsächlich zu den umkehrbaren Reaktionen gehört. Zur Ausführung der betreffenden Versuche mengte ich den Mol-Gewichten entsprechend einesteils Alkohol und Schwefelsäure, anderenteils Ester und Wasser bei; es wurden folgende Mengen angewendet:

I.	II.
4·0244 g Schwefelsäure. Entsprechende normale Natronlauge: 82 cm^3.	5·1660 g Ester. Entsprechende normale Natronlauge: 41 cm^3.
1·8890 g Alkohol,	16·5720 g Wasser.
15·8240 g Wasser.	

Nach Eintritt des chemischen Gleichgewichtes wurde in beiden Fällen zur Titrierung 80·6 cm^3 normal Natronlauge verbraucht, wodurch es bewiesen erscheint, dass die untersuchte Reaktion umkehrbar ist. Für eine dimolekulare umkehrbare Reaktion hat folgende Form des Guldberg-Waageschen Gesetzes Geltung:

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{c_1' c_2'}{c_1 c_2},$$

wo K die Gleichgewichtskonstante, k und k' die beiden Geschwindigkeitskoëffizienten, $c_1\, c_2\, c_1'\, c_2'$ die Konzentration der bei Eintritt des chemischen Gleichgewichtes vorhandenen Verbindungen bedeutet.

Aus der folgenden ersten Tabelle geht hervor, dass bei meinen Versuchen die Werte von K nur dann beständig bleiben, wenn man annimmt, dass die Schwefelsäure als Orthoschwefelsäure in Lösung ist. Die Gleichgewichtskonstante ist nämlich auf zweierlei Arten berechnet: Erstens ist angenommen, dass die Schwefelsäure als H_2SO_4 in Lösung ist, dass demnach die Konzentration des gesamten Wassers mit in Rechnung zu ziehen ist. Der zweiten Berechnung ist die Annahme zu Grunde gelegt, dass die Schwefelsäure als Orthosäure gelöst ist. Demzufolge sind von dem anwesenden Wasser zwei Molekeln als durch die Schwefelsäure gebunden vom gesamten Wasser abgezogen, und bei Berechnung von K ist demzufolge nur die Konzentration des nicht gebundenen oder freien Wassers berücksichtigt.

Bei den in der Tabelle angeführten drei ersten Versuchen wurde 98%ige Schwefelsäure angewendet; nachdem beim ersten Versuche nicht so viel Wasser vorhanden war, dass sich sämtliche Schwefelsäure in Orthosäure hätte verwandeln können, konnte die Gleichgewichtskonstante unter obiger Annahme nicht bestimmt werden, da es nicht bekannt war, wieviel Schwefelsäure als Dihydrat und wieviel als Orthosäure vorhanden ist. Bei den angeführten Versuchen Nr. 4—8 wurde Schwefelsäuredihydrat verwendet, bei den übrigen Versuchen entsprach

Tabelle 1.

Gewicht der Ausgangsmaterialien in Grammen:

Zahl des Versuches	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.
Schwefelsäure	8·2697	8·9470	10·8410	7·4311	7·5004	7·4928	7·5166	7·5430	4·6163	4·6264	5·9967	5·8696	6·0205	6·0011	6·0018
Alkohol	3·9312	12·5664	13·3749	12·0806	20·2127	24·0258	27·8878	32·0680	3·0403	6·3434	19·9885	24·0502	28·0250	32·0440	36·0700
Wasser	0·1687	0·1829	0·2213	1·3374	1·3991	1·3978	1·4021	1·4070	1·7145	1·7182	2·2113	2·1644	2·2200	2·2246	2·2132
Die der Schwefelsäure entsprechenden cm³ norm. Natronlauge:	168·77	182·59	221·25	152·65	153·07	152·92	152·39	153·94	94·21	94·42	122·42	119·78	122·86	123·12	122·48
Die bei der Titrierung[1] verbrauchten cm³ norm. Natronlauge:	121·43	110·61	136·26	101·90	95·61	93·79	92·97	91·31	76·61	69·86	79·40	75·84	76·58	75·76	74·85

Konzentration der im Gleichgewichtszustande vorhandenen Verbindungen:

Zahl des Versuches	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.
Schwefelsäure	0·0370	0·0194	0·0258	0·0251	0·0190	0·0173	0·0162	0·0143	0·2940	0·0226	0·0181	0·0159	0·0151	0·0142	0·0136
Alkohol	0·0392	0·2019	0·2060	0·2119	0·3819	0·4632	0·5458	0·6343	0·0484	0·1133	0·3915	0·4789	0·5629	0·6493	0·7365
Ester	0·0473	0·0719	0·0849	0·0507	0·0574	0·0591	0·0603	0·0626	0·0176	0·0245	0·0430	0·0439	0·0462	0·0473	0·0476
Wasser	0·0567	0·0821	0·0970	0·1288	0·1352	0·1381	0·1397	0·1408	0·1128	0·0120	0·1658	0·1642	0·1691	0·1709	0·1728
Durch die Schwefelsäure gebundenes Hydratwasser in g:	1·2731	0·6955	0·9297	0·9024	0·6866	0·6239	0·5847	0·5160	1·0942	0·8150	0·6539	0·5741	0·5453	0·5110	0·4889
Konzentration des freien Wassers:		0·0435	0·0454	0·0788	0·0970	0·1035	0·1072	0·1121	0·0909	0·0747	0·1289	0·1323	0·1393	0·1426	0·1456
Gleichgewichtskonst. bei Annahme von gewöhnlicher Schwefelsäure (H_2SO_4):	1·846	1·513	1·549	1·229	1·067	1·027	0·951	0·972	1·393	1·484	1·003	0·944	0·917	0·877	0·821
Gleichgewichtskonst. bei Annahme von Orthoschwefelsäure:		0·798	0·756	0·757	0·766	0·744	0·684	0·771	0·748	0·715	0·779	0·761	0·755	0·732	0·692

[1]) Wenn zur Titrierung voraussichtlich viel Lauge notwendig war, wurde ein Teil der Flüssigkeit titriert und das Resultat umgerechnet.

die Zusammensetzung der benützten Schwefelsäure dem Trihydrat: $H_2SO_4 + 2H_2O$.

Die Gleichgewichtskonstanten gaben bei der Annahme, dass die Schwefelsäure als Orthosäure vorhanden ist, konstante Werte, woraus folgt, dass sowohl die 98%ige, als auch die der Zusammensetzung $H_2SO_4 + H_2O$ entsprechende Schwefelsäure in Orthosäure übergegangen ist. Nachdem nun diese und zahlreiche ähnliche Versuche, deren Veröffentlichung ich nicht für notwendig halte, da sie dasselbe Resultat ergaben, wie die vorerwähnten, bewiesen, dass sowohl die konzentrierte Schwefelsäure, wie auch das Dihydrat durch Einwirkung von genügendem Wasser in das Trihydrat übergehen, musste ich mich weiterhin noch mit der Frage beschäftigen, ob die Orthoschwefelsäure bei Einwirkung weiteren Wassers beständig bleibt oder aber, ob sie höhere Hydrate bildet. Zur Lösung dieser Frage bereitete ich eine Reihe von verdünnten Schwefelsäuren, deren Zusammensetzung zwischen die Grenzen $H_2SO_4 + 3H_2O$ und $H_2SO_4 + 18H_2O$ fiel, und setzte mit diesen Säuren meine Versuche fort. Da sämtliche Versuche dasselbe Resultat gaben, begnüge ich mich mit Anführung der in der zweiten Tabelle enthaltenen. Die Zusammensetzung der bei den einzelnen Versuchen verwendeten Schwefelsäure war folgende: von 1—4 $H_2SO_4 + 3H_2O$, von 4—6 $H_2SO_4 + 4H_2O$, von 6—10 $H_2SO_4 + 7H_2O$, von 10—12 $H_2SO_4 + 6H_2O$ und von 12—14 $H_2SO_4 + 18H_2O$.

Da sich, wie aus der zweiten Tabelle ersichtlich ist, eine Konstanz der Gleichgewichtskonstante nur dann ergiebt, wenn bei der Berechnung Orthoschwefelsäure angenommen wird, so folgt hieraus, dass auch bei Anwesenheit grosser Mengen überschüssigen Wassers die Orthoschwefelsäure unzersetzt bleibt, wodurch bewiesen ist, dass die Schwefelsäure keine noch höheren Hydrate bildet.

Bei Berechnung der Gleichgewichtskonstanten musste ich noch einige bisher nicht erwähnte Eventualitäten berücksichtigen. Es schien nämlich nicht ausgeschlossen, dass auch die Äthylschwefelsäure Hydrate bildet; nachdem jedoch die Gleichgewichtskonstanten bei Berücksichtigung dieser Hydratbildung sehr veränderlich werden, so erscheint diese Annahme unberechtigt.

Bei den in der zweiten Tabelle aufgezählten Versuchen versuchte ich die Berechnung der Gleichgewichtskonstante auch derart, dass ich annahm, die Schwefelsäure wäre in Form eines höheren Hydrates ($H_2SO_4 + 3H_2O$ — $H_2SO_4 + 18H_2O$) anwesend. Da jedoch die auf

Tabelle 2.

Gewicht der Ausgangsmaterialien in Grammen:

Zahl des Versuches:	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
Schwefelsäure	4·8994	5·0162	5·0488	5·0031	4·2134	4·2931	2·9621	2·9692	2·9672	3·2601	3·2290	3·4130	1·4008	1·4120
Alkohol	4·0900	8·1046	12·0150	16·1005	4·0520	12·2435	7·9506	12·0430	16·2140	4·7626	7·1749	9·4032	7·9284	15·9960
Wasser	2·7096	2·7742	2·7922	2·7669	3·2798	3·1679	3·7961	3·8050	3·8026	3·6147	3·5803	3·7876	4·4642	4·1996
Die der Schwefelsäure entsprechenden cm³ norm. Natronlauge:	99·94	102·37	103·04	102·11	85·99	87·61	60·45	60·60	60·56	66·53	65·90	69·69	28·59	28·82
Die bei der Titrierung verbrauchten cm³ norm. Natronlauge:	83·97	78·24	74·36	70·31	74·20	64·92	49·56	46·94	44·32	57·14	53·45	55·09	23·91	21·52

Konzentration der im Gleichgewichtszustande vorhandenen Verbindungen:

Zahl des Versuches:	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
Schwefelsäure	0·0339	0·0270	0·0213	0·0192	0·0312	0·0211	0·0193	0·0166	0·0140	0·0238	0·0205	0·0202	0·0096	0·0070
Alkohol	0·0729	0·1521	0·2325	0·3182	0·0763	0·2429	0·1619	0·2481	0·3362	0·0941	0·1435	0·1897	0·1677	0·3535
Ester	0·0160	0·0241	0·0286	0·0318	0·0117	0·0226	0·0109	0·0137	0·0162	0·0093	0·0124	0·0146	0·0046	0·0073
Wasser	0·1665	0·1682	0·1838	0·1865	0·1940	0·1987	0·2218	0·2250	0·2275	0·2102	0·2113	0·2250	0·2527	0·2573
Durch die Schwefelsäure gebundenes Hydratwasser in g:	1·7991	1·8420	1·8560	1·8370	1·5472	1·5764	0·5160	0·4440	0·3746	0·8592	0·7377	0·7238	0·3459	0·2558
Konzentration des freien Wassers:	0·0665	0·0759	0·0807	0·0834	0·1080	0·1111	0·0109	0·0137	0·0162	0·1625	0·1703	0·1848	0·2335	0·2431
Gleichgewichtskonst. bei Annahme von gewöhnlicher Schwefelsäure (H_2SO_4):	1·076	1·045	1·061	0·963	0·960	0·879	0·746	0·771	0·780	0·878	0·893	0·855	0·733	0·747
Gleichgewichtskonst. bei Annahme von Orthoschwefelsäure:	0·637	0·711	0·797	0·763	0·651	0·692	0·671	0·664	0·708	0·678	0·720	0·703	0·678	0·706

Grund dieser Annahme berechneten Gleichgewichtskonstanten eine rapide Abnahme aufweisen, ergiebt sich auch auf diese Weise, dass die Schwefelsäure keine höheren Hydrate bildet.

Bei Berechnung des Gleichgewichtskonstanten musste ich auch in Erwägung ziehen, ob der Äthylalkohol keine Hydrate bildet, da in dieser Frage die Versuchsergebnisse, wie dies aus der diesbezüglichen Litteratur hervorgeht[1]), nur teilweise übereinstimmen. Als ich die Gleichgewichtskonstante mit Annahme von Alkoholhydraten verschiedener Zusammensetzung berechnete, erhielt ich sehr variable Werte; mithin schliessen meine Untersuchungen das Vorhandensein von Alkoholhydraten aus.

Nimmt man auf Grund der bisherigen Ergebnisse an, dass die Schwefelsäure an der Reaktion als Orthoschwefelsäure teilnimmt, dass also die Reaktion der Gleichung:

$$C_2H_5OH + H_6SO_6 \rightleftarrows C_2H_5HSO_4 + 3HOH$$

entspricht, so erscheint es, als ob die Verseifung des Esters durch Wasser eine quadrimolekulare Reaktion wäre. In diesem Falle würde in dem Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante die Konzentration des Wassers zur dritten Potenz zu erheben sein. Da jedoch ein konstanter Wert nur bei Berücksichtigung der ersten Potenz zu erhalten ist, so muss die Reaktion zwischen Ester und Wasser nach der Gleichung:

$$C_2H_5HSO_4 + HOH = C_2H_5OH + H_2SO_4$$

verlaufen. Das entstandene Schwefelsäuremonohydrat verwandelt sich durch Einwirkung von Wasser in das Trihydrat der folgenden Gleichung gemäss:

$$H_2SO_4 + 2H_2O = H_6SO_6.$$

Diese Bildung der Orthoschwefelsäure erfolgt wahrscheinlich mit so grosser Geschwindigkeit, dass selbe auf den Gleichgewichtszustand keinerlei Einfluss ausübt.

Bei den bisher besprochenen Versuchen änderte sich die Gleichgewichtskonstante nicht, trotzdem die Konzentration des Alkohols in beträchtlicher Weise geändert wurde. Nimmt jedoch die Konzentration der Schwefelsäure zu, so tritt eine fortwährende Abnahme der Gleichgewichtskonstante ein, wie dies aus den in der folgenden Tabelle 3 angeführten Versuchen hervorgeht.

---

[1]) Diese Zeitschr. 20, 234.



Tabelle 3.

Gewicht der Ausgangsmaterialien:

Zahl der Versuche:	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Schwefelsäure	5·7011	3·3483	2·4135	11·7320	17·5070	23·6790
Alkohol	3·9727	1·3650	0·5478	3·9782	3·9542	3·9771
Wasser	2·2096	1·2197	0·8787	4·5471	6·7854	9·1753
Die der Schwefelsäure entsprechenden cm³ normalen Natronlauge:	116·36	68·32	49·25	239·13	357·29	483·21
Die bei der Titrierung verbrauchten cm³ norm. Natronlauge:	95·53	53·50	45·07	212·33	328·00	453·23

Konzentration der im Gleichgewichtszustande vorhandenen Verbindungen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Schwefelsäure	0·0378	0·0252	0·0204	0·0926	0·1493	0·2116
Alkohol	0·0655	0·0207	0·0077	0·0566	0·0566	0·0564
Ester	0·0208	0·0089	0·0042	0·0292	0·0292	0·0299
Wasser	0·1436	0·0767	0·0530	0·4062	0·4062	0·5398
Durch die Schwefelsäure gebundenes Hydratwasser in g:	1·3609	0·8972	0·7283	3·3328	5·3744	7·6160
Konzentration des freien Wassers:	0·0679	0·0269	0·0125	0·0945	0·1077	0·1167
Gleichgewichtskonstante bei Annahme von gewöhnlicher Schwefelsäure (H_2SO_4):	1·206	1·306	1·413	1·378	1·405	1·353
Gleichgewichtskonstante bei Annahme von Orthoschwefelsäure:	0·571	0·458	0·573	0·465	0·372	0·292

Diese Versuche beweisen, dass im Falle, wenn die Konzentration der Schwefelsäure grösser wird als jene des Äthylalkohols, der Verlauf der Reaktion nicht mehr dem Massenwirkungsgesetz entspricht. Zur Erklärung dieser Erscheinung müssen zwei Umstände in Betracht gezogen werden. Erstens wird den Gleichgewichtszustand die durch Vergrösserung der Konzentration der Schwefelsäure hervorgerufene Änderung des Mediums beeinflussen; zweitens ist die katalysierende Wirkung der Schwefelsäure in Betracht zu ziehen. Bei Vermehrung des Alkohols und des Wassers kommt hauptsächlich nur die Änderung des Mediums in Betracht, was aller Wahrscheinlichkeit nach nur kleine Verschiebungen der Gleichgewichtskonstante hervorruft.

Die katalysierende Wirkung der Schwefelsäure vor Augen haltend, war es zweifellos, dass bei Gegenwart verschiedener Schwefelsäuremengen der zeitliche Verlauf der Reaktion ein verschiedener sein wird. Wegen experimenteller Prüfung dieser Verhältnisse stellte ich Versuche an, über die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Alkohol und Schwefelsäure und zwischen Ester und Wasser bei verschiedenen Mengenverhältnissen dieser Körper, und demzufolge in mehr oder weniger veränderten Medien.

Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Bei den auf die Esterbildung bezüglichen Versuchen wurden bestimmte Mengen absoluten Alkohols und Schwefelsäure bei niedriger Temperatur gemengt und von dieser Flüssigkeit je ungefähr 5 cm^3 in 8—10 kleineren Stöpselfläschchen gewogen. Die Fläschchen wurden dann gleichzeitig in ein Wasserbad von 41° gestellt, und nachdem sie diese Temperatur angenommen hatten, nahm ich in genau bestimmten Zeitabschnitten einzelne Fläschchen heraus, unterbrach durch starkes Abkühlen die Reaktion und titrierte. Die Titrierungsresultate sind immer auf die gleiche Flüssigkeitsmenge, deren Zusammensetzung im Momente der ersten Titrierung am Schlusse jeder Tabelle angegeben ist, bezogen. In einem Falle (Tabelle 4) entfiel auf 3 Mol Alkohol 1 Mol Säure, im zweiten Falle (Tabelle 5) auf 1 Mol Alkohol 1 Mol Säure und im dritten Falle hingegen auf 1 Mol Alkohol ca. 2 Mol Säure (Tabelle 6).

Tabelle 4.

Zeit in Stunden	Die bei der Titrierung verbrauchten cm^3 norm. Natronlauge	Gebildeter Ester in g
20	31·65	0·2644
44	30·14	0·4347
92	28·68	0·6174
116	28·50	0·6413
140	28·50	0·6413

Zusammensetzung der Flüssigkeit im Momente der ersten Titrierung:

0·6564 g Ester = 1 Mol
1·3906 g H_2SO_4 = 2·75 „
2·5349 g Alkohol = 10·6 „
0·8683 g Wasser = 9·3 „

Tabelle 5.

Zeit in Stunden	Die bei der Titrierung verbrauchten cm^3 norm. Natronlauge	Gebildeter Ester in g
1	65·46	0·1222
3	64·20	0·2809
9	63·40	0·3818
15	62·20	0·4069
48	63·20	0·4069

Zusammensetzung der Flüssigkeit im Momente der ersten Titrierung:

0·7812 g Ester = 1 Mol
2·9512 g H_2SO_4 = 4·85 „
1·2866 g Alkohol = 4·51 „
1·5610 g Wasser = 13·98 „

Tabelle 6.

Zeit in Stunden	Die bei der Titrierung verbrauchten cm³ norm. Natronlauge	Gebildeter Ester in g
1/2	78·75	0·2192
2 1/2	77·34	0·3969
3 1/2	77·15	0·4248
25 1/2	77·15	0·4248
49 1/2	77·15	0·4248

Zusammensetzung der Flüssigkeit im Momente der ersten Titrierung:

0·6061 g	Ester	= 1	Mol
3·7083 g	H_2SO_4	= 7·9	„
0·9984 g	Alkohol	= 4·5	„
1·6872 g	Wasser	= 19·5	„

Tabelle 7.

Zeit in Stunden	Die bei der Titrierung verbrauchten cm³ norm. Natronlauge	Zersetzter Ester in g
20 1/4	17·73	0·1146
25 1/4	17·79	0·1222
61	18·89	0·2608
85	19·51	0·3389
128	19·68	0·3603
152	19·68	0·3603

Zusammensetzung der Flüssigkeit im Momente der ersten Titrierung:

1·4780 g	Ester	= 1	Mol
0·2493 g	H_2SO_4	= 0·21	„
2·5253 g	Alkohol	= 4·7	„
0·8474 g	Wasser	= 4	„

Tabelle 8.

Zeit in Stunden	Die bei der Titrierung verbrauchten cm³ norm. Natronlauge	Zersetzter Ester in g
1/2	65·37	0·1852
3 3/4	67·45	0·4473
7 3/4	67·89	0·5027
22 3/4	68·20	0·5418
87 1/4	68·86	0·6022
111 1/4	68·86	0·6022

Zusammensetzung der Flüssigkeit im Momente der ersten Titrierung:

1·0231 g	Ester	= 1	Mol
3·2224 g	H_2SO_4	= 4·05	„
1·3878 g	Alkohol	= 3·73	„
0·9744 g	Wasser	= 6·60	„

Tabelle 9.

Zeit in Stunden	Die bei der Titrierung verbrauchten cm³ norm. Natronlauge	Zersetzter Ester in g
1/2	81·11	0·1108
1	81·50	0·1600
2	82·63	0·3324
17	84·01	0·4765
42	84·01	0·4765

Zusammensetzung der Flüssigkeit im Momente der ersten Titrierung:

1·0269 g	Ester	= 1	Mol
3·5318 g	H_2SO_4	= 4·4	„
0·3308 g	Alkohol	= 0·8	„
2·3104 g	Wasser	= 18·4	„

Bei Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit der Esterzersetzung ging ich derart vor, dass ich bestimmte Mengen 98⁰/₀ iger Schwefelsäure und absoluten Alkohols mengte und ca. 1 Stunde auf 45⁰ erhitzte. Dadurch stand mir eine Flüssigkeit zu Verfügung, welche Alkohol, Schwefelsäure, Ester und wenig Wasser enthielt. Durch Hinzufügen von kaltem Wasser und nachträglichem Erwärmen war es möglich auf ähnliche Weise, wie bei der Esterbildung, den zeitlichen Verlauf der Esterzersetzung zu verfolgen. Die Versuchsergebnisse sind in der 7.—9. Tabelle enthalten.

Infolge Vermehrung der Schwefelsäure tritt bei beiden entgegen-

gesetzten Reaktionen der Gleichgewichtszustand rascher ein. Es ist jedoch aus diesen Versuchen noch ersichtlich, dass die Geschwindigkeit der Esterbildung um vieles rascher wächst, als die Geschwindigkeit der Esterzersetzung. Da nun die Gleichgewichtskonstante das Verhältnis beider Geschwindigkeitskoëffizienten ausdrückt:

$$K = \frac{k}{k'},$$

so ist es sehr natürlich, dass die Werte der Gleichgewichtskonstante bei Zunahme von Schwefelsäure eine fortwährende Verminderung aufweisen, da die Werte von k' in viel grösserem Masse steigen, als jene von k.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen können folgendermassen zusammengefasst werden:

Die Reaktion zwischen Schwefelsäure und Äthylalkohol befolgt das Guldberg-Waagesche Gesetz, wenn die Konzentration des Alkohols grösser ist als jene der Schwefelsäure. Im entgegengesetzten Falle, da durch die Schwefelsäure die Geschwindigkeit der Esterbildung rascher wächst als jene der Esterzersetzung, treten Abweichungen vom genannten Gesetze ein.

Aus den Annahmen, bei welchen der Verlauf der Reaktion dem Massenwirkungsgesetze entsprach, ergab sich folgendes:

1. Die Schwefelsäure bildet mit Wasser zwei Hydrate und zwar das Dihydrat und das Trihydrat oder Orthoschwefelsäure. Das Dihydrat geht durch Einwirkung von Wasser in das Trihydrat über, letzteres hingegen erleidet durch Wasser keine Änderung, sondern ist auch in verdünnteren Lösungen als Orthosäure enthalten.
2. Die Äthylschwefelsäure bildet keine Hydrate.
3. Der Äthylalkohol bildet keine Hydrate.

Die obigen Untersuchungen vollführte ich im ersten chemischen Institut der königl. ungar. Universität zu Budapest. In Erfüllung einer angenehmen Pflicht drücke ich auch an dieser Stelle dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Karl v. Than für seine wertvollen Ratschläge, durch welche er meine Untersuchungen ermöglichte, meinen aufrichtigen innigsten Dank aus.

Budapest, Mitte August 1897.

Gefrierpunktserhöhungen in Benzollösung.

Von

Rózsa Mihály.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Es ist eine schon längst bekannte Thatsache, dass Phenole, Alkohole und Fettsäuren in Benzol nach dem kryoskopischen Verfahren sehr grosse Molekulargewichte zeigen, wir wissen aber über die chemischen Eigenschaften dieser Polymerisationsverbindungen sehr wenig. Ich machte schon früher die Erfahrung, dass geringe Mengen von Wasser bei wachsender Konzentration des gelösten Stoffes die erhaltenen Zahlen der Molekulargewichte stark beeinflussen. Als ich dann durch mehrfache Destillation möglichst wasserfreigemachten Alkohol nahm, dessen Molekulargewicht in Benzol bestimmte und schliesslich wachsende Mengen Wasser dazufügte, stieg der Gefrierpunkt fortwährend und zwar bis zum Anfange der Inhomogenität fast gleichmässig.

Alkohol giebt in Benzol in verdünnter Lösung ein normales Molekulargewicht, welches aber mit der Konzentration stark zunimmt.

17·15 g Benzol, Gefrierpunkt 5·91°. 3·9994 g Alkohol, Gefrierpunkt 1·74°.

Molekulargewicht des Alkohols, $m = \frac{p}{v} k = \frac{18{\cdot}91}{4{\cdot}17} 49 = 222{\cdot}2 = 4{\cdot}83\ C_2H_5(OH)$.

Gefrierpunkt 1·74°.

Prozentgehalt des Wassers	Gefrierpunkt	Gefrierpunktserhöhung
2·296 homogen	2·07 °	0·33 °
4·146 „	2·34	0·60
6·499 „	2·67	0·93
9·38 „	3·09	1·35
11·525 „	3·38	1·64
12·694 inhomogen	3·421	1·681
15·004 „	3·472	1·732
17·553 „	3·54	1·8
19·324 „	3·59	1·85
23·05 „	3·7	1·96
27·328 „	3·803	2·063
32·275 „	3·916	2·176
63·29 „	4·855	3·115

Kontrollbestimmungen unter gleichen Konzentrationsverhältnissen gaben ganz ähnliche Resultate.

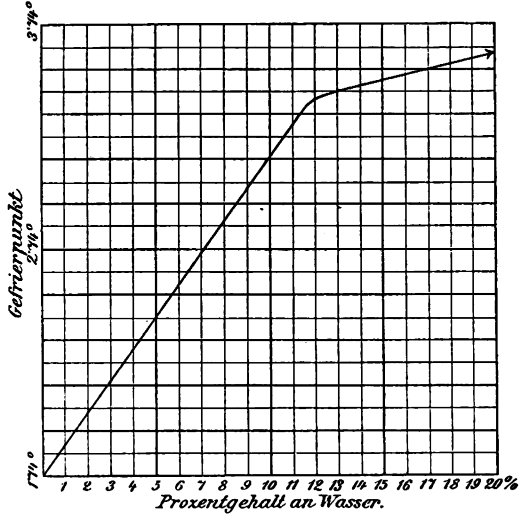


Fig. 1.

Der Zusammensetzung $3\,C_2H_5(OH)$, H_2O entspricht 11·538% Wasser; wie aus obiger Tabelle und aus der graphischen Zeichnung ersichtlich, ist beim Beginne der Inhomogenität und der Biegung die Menge des zugesetzten Wassers 11·525%. Würde eine solche Verbindung in der Lösung existieren, so dürfte keine Gefrierpunktserhöhung eintreten, da der Associationsfaktor des gelösten Alkohols $= 4{\cdot}83$ ist. Nimmt man aber eine Zusammenlagerung der Wassermolekeln und zwar $3\,H_2O$ und so die Verbindung $9\,C_2H_5(OH)$, $3\,H_2O$ an, so ergeben sich folgende auffallende Resultate:

17·15 g Benzol, 3·9994 g Alkohol; $\vartheta = 4{\cdot}17°$, $m = 222{\cdot}2$, Gefrierpunkt 1·74°.

g Wasser	Gefrierpunkts-erhöhung	Relative Zahl der Alkoholmolekeln		Differenz
		beobachtet	berechnet $9\,C_2H_5OH,\ 3\,H_2O$	
0·094	0·33°	0·0166	0·0165	0·0001
0·173	0·60	0·0154	0·0152	0·0002
0·278	0·93	0·0140	0·0136	0·0004
0·414	1·35	0·0122	0·0114	0·0008
0·521	1·64	0·0109	0·0097	0·0012

Die langsame Zunahme der Differenz ist proportional mit der Abnahme des Associationsfaktors, nachdem ich in Anbetracht der engen Grenzen des Experimentierens, bei den berechneten Werten der freien Alkoholmolekeln stets denselben Associationsfaktor benutzte. Aus Beobachtungen in verdünnteren Lösungen kann vermutet werden, dass bei abnehmender Menge des Alkohols auch andere Modifikationen dieses

Hydrates ($6\,C_2H_5OH, 2\,H_2O, 3\,C_2H_5OHH_2O$), eventuell auch andere Hydrate entstehen können, wobei ein Teil des gelösten Wassers in einzelne Molekeln dissociiert werden mag, was dann auf die Gefrierpunktserhöhung erniedrigend wirken würde. Diese Schwierigkeiten sind so gross, dass ich meine Versuche so anzustellen suchte, dass diese Korrektion noch nicht sehr bedeutend ist.

Phenol giebt in Benzollösung auch zu kleine Gefrierpunktserniedrigungen, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

18·815 g Benzol, Gefrierpunkt 5·91° (Gefrierpunkt des Phenols 40·015°).

% Phenol	Gefrierpunktserniedrigung	$m = \frac{p}{v} \cdot k$ Molekulargewicht
0·942	0·318°	145·18
2·825	0·884	156·5
8·548	2·367	176·9
10·454	2·825	181·5
13·505	3·52	188
13·67	3·555	188·4 [1]
16·089	4·092	192·6
17·208	4·312	195·5
18·965	4·682	198
19·88	4·968	196 [2]
20·638	5·058	200

Durch gleichmässig starkes Rühren lässt sich bei diesen Konzentrationen die Bildung einer festen Lösung (?) noch verhindern, nach einigen Minuten Ruhe sind aber regelmässige Gruppen von nadelartigen Phenolkrystallen bemerkbar. Geringe Wassermengen verursachen auch hier Gefrierpunktserhöhungen, bei vollständiger Homogenität der Lösung, die selbstverständlich auch bei der Temperatur des Gefrierens bestehen bleibt.

19·97 g Benzol, Gefrierpunkt 5·91; 4·955 g Phenol, Gefrierpunkt 0·942°.

% p Wasser	I. ϑ' Gefrierpunkts-erhöhung	% p Wasser	II. ϑ' Gefrierpunkts-erhöhung	% p Wasser	III. ϑ' Gefrierpunkts-erhöhung	
1·304	0·069°	1·07	0·055°	1·321	0·07°	homogen
3·758	0·177	3·333	0·16	4·012	0·19	homogen
6·615	0·313	6·55	0·315	6·295	0·298	homogen
13·472	0·38	9·41	0·352	9·095	0·345	inhomogen
45·4	0·477	16·22	0·41	13·522	0·385	inhomogen
61·245	0·481	54·627	0·47	66·031	0·485	inhomogen

[1]) und [2]) sind aus einer anderen Versuchsreihe genommen.

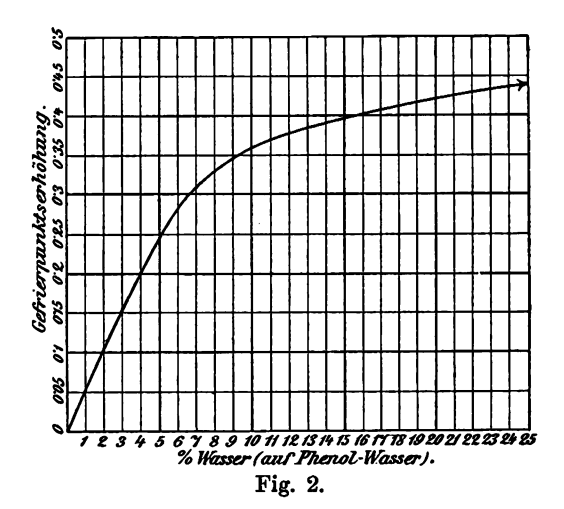


Fig. 2.

In Benzol-Phenol löst sich das Wasser sehr schwer, deshalb sind genauere Resultate nicht leicht zu erzielen. Calvert[1]) beschreibt eine Verbindung des Phenols mit Wasser, nach der Formel $2\,C_6H_5(OH), H_2O$, also mit 8·738 % Wasser; der Anfang der Inhomogenität und die Biegung auf der graphischen Aufzeichnung lassen in Benzollösung eine ähnliche Zusammenstellung vermuten. Es findet jedoch nur eine geringere Polymerisation dieser Verbindung in der Benzollösung statt, nachdem die Molekularformel des in der Lösung sich befindenden Phenols zumeist gleich $2\,C_6H_5(OH)$ ist und der Gefrierpunkt nur unwesentlich aufsteigt. Möglicherweise rührt dies von der teilweisen Dissociation des gelösten Wassers her, was mit der negativen Lösungswärme der Phenol-Wasserlösungen in keinem Widerspruche steht.

Benzol-Essigsäure trübt sich schon mit einigen Tropfen Wasser, es findet also kaum eine weitere Association der Essigsäuremolekeln in Benzol statt. Die auf die hinzugefügte Wassermenge bezogene Gefrierpunktserhöhung erreicht gleich beim Anfang ihr Maximum und nimmt dann fast regelmässig ab: ähnlich der Kontraktionserscheinung bei der Mischung von Essigsäure und Wasser, wo das relative Anwachsen des spezifischen Gewichtes mit der Menge des gelösten Wassers abnimmt und ihr Minimum bei 20 % Wasser erreicht.

Benutzte ich bei diesen Untersuchungen statt Wasser Glycerin, Milchsäure oder andere Stoffe, welche in Benzol schwer, in dem gelösten Stoffe leicht löslich sind und eine Neigung zur Bildung zusammengesetzter Molekeln haben, so erhielt ich ähnliche Resultate und

[1]) Bull. de la Soc. chim. de Paris 4, 208 (1865).

beim Anfang der Inhomogenität nimmt die Gefrierpunktserhöhung ebenfalls stark ab.

18·18 g Benzol, Gefrierpunkt 5·91°; 1·768 g Essigsäure, Gefrierpunkt 2·443°.
$m = 125·32 = 2·09\ CH_3COOH$.

g Wasser	Gefrierpunkts-erhöhung	Relative Gefrierpunkts-erhöhung	g Wasser	Gefrierpunkts-erhöhung	Relative Gefrierpunkts-erhöhung
0·1265	0·22°	1·74°	0·659	0·21°	0·32°
0·098	0·168	1·71	0·138	0·04	0·29
0·1405	0·212	1·51	0·2665	0·07	0·26
0·1965	0·26	1·37	0·1945	0·05	0·25
0·116	0·12	1·03	0·1815	0·042	0·23
0·38	0·38	1	0·334	0·073	0·22
0·2255	0·185	0·82	1·353	0·217	0·16
0·1765	0·125	0·71	0·135	0·016	0·12
1·191	0·65	0·545	0·725	0·09	0·12
0·09	0.035	0·39	1·32	0·13	0·10
0·336	0·12	0·35	1·848	0·11	0·06

Ich habe die Rolle des Lösungsmittels Benzol in der Betrachtung vernachlässigt. Zwar kann den Umständen gemäss auch eine Association zwischen den Molekeln des Lösungsmittels und denen des gelösten Stoffes stattfinden, was von der gegenseitigen Anziehung abhängt. Durch die Wasserzugabe würde teilweise Zerstörung solcher, in diesen Fällen jedenfalls in sehr geringer Menge vorhandenen Verbindungen erfolgen und die damit verbundene Verdünnung der Lösung würde nur äusserst kleine Gefrierpunktserhöhungen verursachen.

Zur Ausführung meiner Versuche benutzte ich den Beckmannschen Apparat und Thermometer; jedoch war es notwendig, einige wichtige Umänderungen anzubringen.

Die Unvollkommenheit der theoretischen Seite dieser Arbeit entschuldige der Umstand, dass sie von einem Anfänger stammt, der die Aufmerksamkeit auf diese Thatsachen zu lenken wünscht.

Das dielektrische Verhalten flüssiger Mischungen, besonders verdünnter Lösungen.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie zu Göttingen.)

Von

James C. Philip.

(Mit 3 Figuren im Text.)

1. Allgemeines und Historisches.

Nachdem in den letzten Jahren mehrere innerhalb weiterer Grenzen anwendbare Methoden erfunden worden sind, welche gestatten die Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten sicher und leicht zu bestimmen, ist im dielektrischen Gebiet ein ziemlich grosses Beobachtungsmaterial gesammelt worden.

Im folgenden kommt ausschliesslich das Nebenschlussverfahren von Nernst zur Verwendung, doch sei in dieser Einleitung auf die wichtigsten, mit Hilfe auch von anderen Methoden gewonnenen, Ergebnisse hingewiesen.

Der Einfluss von hohem Druck auf die Dielektrizitätskonstante ist von Röntgen[1]) untersucht worden, während Ratz[2]) sowohl den Einfluss des Drucks als der Temperatur bestimmt hat. Der letztere hat gefunden, dass der Clausius-Mossottische Ausdruck keineswegs von Druck und Temperatur unabhängig sei; aus seiner Untersuchung geht hervor, dass dieser Ausdruck der Beobachtung nicht vollkommen entspricht, und diese Unvollkommenheit werden wir noch weiter bestätigen können.

Dann sind von Abegg[3]) die Dielektrizitätskonstanten einer Anzahl Substanzen bei tiefen Temperaturen bestimmt worden. Er fand, wie

[1]) Wied. Ann. 52, 593.
[2]) Diese Zeitschr. 19, 94.
[3]) Wied. Ann. 60, 54.

nach dem Temperaturkoëffizient zu erwarten war, dass die Werte derselben bei abnehmender Temperatur beständig zunehmen, und zwar werden die Werte ausserordentlich gross.

An dieser Stelle seien auch die Arbeiten von Drude über elektrisches Brechungsvermögen erwähnt, die in so enger Beziehung zu den Untersuchungen über Dielektrizitätskonstanten stehen.

Man hat auch schon versucht, Beziehungen aufzustellen zwischen der Dielektrizitätskonstante einer Substanz und ihrer chemischen Zusammensetzung[1]). Die ungeheuer grossen Unterschiede der Dielektrizitätskonstante, welche in gewissen Fällen zwischen analog konstituierten Stoffen vorkommen, fallen dem Auge beim ersten Blick auf; man braucht bloss an die Dielektrizitätskonstanten der Alkohole und vor allem an die des Wassers zu denken.

Tabelle 1.

	Dielektrizitätskonstante
Amylalkohol	15·45
Äthylalkohol	26·5
Methylalkohol	37·0
Glycerin	56·0
Wasser	79·0

Wenn man also sicher wäre, dass diese den obengenannten Stoffen gewöhnlich zugeschriebenen Dielektrizitätskonstanten die jedem Stoff eigentümlichen Werte richtig angeben, und nicht etwa von mehr sozusagen zufälligen Zuständen der Flüssigkeit, z. B. Molekularzustand, abhängig sind, dann würden diese Zahlen auf einen ungeheuer grossen Einfluss der Konstitution deuten.

Um zur Kenntniss dieser Verhältnisse etwas beizutragen, und insbesondere zu sehen, ob nicht die Untersuchung des dielektrischen Verhaltens flüssiger Mischungen zu neuen Ergebnissen führen würde, wurde diese Arbeit unternommen.

Das dielektrische Verhalten flüssiger Mischungen ist zwar früher untersucht worden, doch nur in verhältnissmässig engem Umfang. Von Cohn und Arons[2]) sind mittelst eines älteren Verfahrens, das auf der Messung des zeitlichen Verlaufs elektrischer Ladungen beruhte, Mischungen von Anilin in Xylol, Anilin in Benzol, und Kanadabalsam in Benzol untersucht worden; dieselben Forscher haben später mit ihrer elektrometrischen Methode einige Mischungen von Äthylalkohol und Xylol untersucht[3]). Sie sagen darüber: „Bei den ersten Zusätzen

[1]) Landolt und Jahn, Diese Zeitschr. 10, 289.
[2]) Wied. Ann. 28, 454. [3]) Wied. Ann. 33, 13.

von Alkohol zum reinen Xylol ändert sich die Dielektrizitätskonstante sehr langsam."

Jahn und Möller haben gelegentlich im Laufe einer Arbeit über „die dispersionsfreie Molekularrefraktion einiger organischer Verbindungen"[1]) das dielektrische Verhalten mehrerer Mischungen untersucht. Für Lösungen der Alkohole in Xylol fanden sie bei mittleren Konzentrationen eine leidliche Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten.

Thwing[2]), in einer etwas befremdlichen[3]) Arbeit, untersuchte Mischungen von den Alkoholen und Wasser und fand Knicke in den Kurven bei den der Bildung von Hydraten entsprechenden Mischungsverhältnissen.

Silberstein[4]) berechnet die Dielektrizitätskonstante einer Mischung aus denen der Komponenten nach der Formel $K = \frac{V_1 K_1 + V_2 K_2}{V_1 + V_2}$, wo K_1, K_2 die Dielektrizitätskonstanten der Komponente bedeuten, V_1, V_2 die Volumina, mit welchen die Komponenten in der Mischung zugegen sind. Er setzt voraus, dass das Volumen der Mischung gleich der Summe der Volumina der Komponenten ist. Eine Reihe von Messungen, bei denen Benzol und Phenylacetat gemischt werden, zeigt, mit welcher Genauigkeit die Formel die wirklichen Verhältnisse wiedergiebt.

Linebarger[5]) hat eine Anzahl organischer flüssiger Mischungen in Bezug auf ihr dielektrisches Verhalten untersucht, doch beziehen sich seine Messungen auf Substanzen, welche eine kleinere Dielektrizitätskonstante als fünf besitzen, z. B. Benzol, Äthyläther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Neben den gemessenen Werten der Dielektrizitätskonstanten der Mischungen setzt er die nach der Gesellschaftsrechnung berechneten Zahlen. Er findet in den meisten Fällen eine leidliche Übereinstimmung; die Abweichungen der beobachteten von den berechneten Werten sind bald nach der einen Seite, bald nach der andern.

Das Hauptinteresse solcher Untersuchungen liegt jedoch im Verhalten derjenigen Stoffe, welche dem Maxwellschen Gesetz $n^2 = k$ (wo k die Dielektrizitätskonstante, n der Brechungskoëffizient für unendlich

---

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 394.

[2]) Diese Zeitschr. **14**, 286.

[3]) Vergl. Ratz, Diese Zeitschr. **19**, 95. 99; vergl. auch Drude, Wied. Ann. **58**, 3. 15.

[4]) Wied. Ann. **56**, 661.

[5]) Diese Zeitschr. **20**, 131.

lange Wellen bedeutet) nicht gehorchen. Es schien daher von besonderem Interesse, Messungen anzustellen in den Fällen, wo Substanzen mit hohen Dielektrizitätskonstanten ins Spiel treten. Wenn man Mischungen zweier Stoffe hat, von denen der eine dem Maxwellschen Gesetz annähernd gehorcht, der andere einen viel grösseren als den nach dem Gesetz zu erwartenden Wert aufweist, ist es anzunehmen, dass der erste sein normales dielektrisches Verhalten bei allen Mischungsverhältnissen beibehält, und dass alle Abweichungen im Verhalten der Mischungen dem Einfluss des zweiten Stoffes zuzuschreiben sind. Man kann dann aus den gemessenen Dielektrizitätskonstanten solcher Mischungen etwa vorhandene Beziehungen aufstellen zwischen dem Mischungsverhältnis und der Dielektrizitätskonstante der zweiten Komponente. Die meisten von den im Laufe dieser Arbeit ausgeführten Messungen beziehen sich auf solche Mischungen, wo die eine Komponente eine Substanz mit kleiner Dielektrizitätskonstante, die andere eine Substanz mit grosser Dielektrizitätskonstante ist.

2. Messmethoden.

Die Messungen der Dielektrizitätskonstanten der Mischungen wurden teilweise nach dem gewöhnlichen Nebenschlussverfahren von Nernst ausgeführt, teilweise nach einer etwas modifizierten Form desselben, wie weiter unten auseinandergesetzt werden soll.

Bei den nach dem Nebenschlussverfahren in seiner gewöhnlichen Form ausgeführten Messungen wurden die zu einem Ring gebogenen Platindrähte der auf dem Induktorium befindlichen Widerstandssäulen durch kleine Platten ersetzt; dadurch werden störende Ungleichheiten der Elektroden sicherer vermieden. An dieser Stelle seien einige absolute Bestimmungen erwähnt, die zu Anfang der Untersuchung gemacht wurden. Die Dielektrizitätskonstanten sowohl von sehr gut gereinigtem Äther als von mehrmals ausgefrorenem Benzol wurden wiederholt sorgfältig gemessen: als Mittelwert aus einer Anzahl Messungen ergab sich die Dielektrizitätskonstante des Äthers zu 4·339 bei 18°, die des Benzols zu 2·240 bei 18°.

Im Lauf der Untersuchung stellte es sich heraus, dass das dielektrische Verhalten der verdünnten Lösungen das grösste Interesse bietet. Obwohl nun der Nernstsche Apparat in der üblichen Form Kapazitäten von geeigneter Grösse sehr genau zu bestimmen gestattet[1]), war für

[1]) Vergl. Ratz, Diese Zeitschr. 19, 96.

die verdünnten Lösungen eine grössere Genauigkeit wünschenswert. Da handelt es sich nämlich um sehr kleine Differenzen der Dielektrizitätskonstante, und der kleinste Ablesungsfehler übt einen grossen Einfluss auf das Endresultat aus. Wenn sichere Schlüsse also gezogen werden sollten auf das dielektrische Verhalten der in verdünnter Lösung befindlichen Stoffe, musste eine Methode ausfindig gemacht werden, nach welcher diese kleinen Kapazitätsdifferenzen sicher zu messen waren.

Vorversuche zu diesem Zweck.

Versuche wurden zunächst angestellt, um zu sehen, ob das Verhältnis zweier fast gleicher Kapazitäten nicht mit genügender Genauigkeit direkt zu messen war. In den Zweigen 1 und 2 der Wheatstoneschen Brücke (Fig. 1) befinden sich zwei ziemlich grosse Kapazitäten mit den nebengeschalteten Kompensationswiderständen. Die Zweige 3 und 4 sind aus zwei Widerstandskasten und einer zwischenliegenden Brückenwalze gebildet. Die Anordnung gab jedoch keine befriedigenden Resultate. Je grösser die eingeschalteten Widerstandsrollen waren, je schlechter war das Minimum. Wenn man mehr als 300 Ohm in jedem Kasten hatte, fing das Minimum schon an, infolge der Kapazitäten der bifilar gewickelten Drähte verwaschen zu werden.

Statt der Drahtwiderstände wurden nun in den Zweigen 3 und 4 zwei variable Flüssigkeitswiderstände eingeschaltet. Als solche dienten die im Nernstschen Apparat den variablen Kapazitäten parallel geschalteten Widerstandsröhren; die weiteren Röhren wurden gebraucht und mit der gewöhnlichen Mannitborsäurelösung beschickt. Nehmen wir nun an, dass die in den Zweigen 1 und 2 befindlichen Kapazitäten gleich gross sind, dann werden die

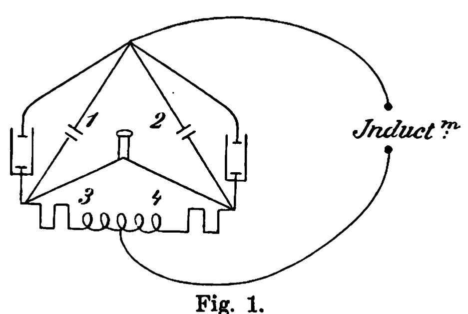


Fig. 1.

Flüssigkeitswiderstände in den Zweigen 3 und 4 auch gleich gross sein. Wenn wir die eine Kapazität ein klein wenig vergrössern, werden wir die Elektrode in der einen Widerstandssäule verschieben müssen; wenn wir aber durch anderweitige Messungen die prozentische Widerstandsänderung wissen, die mit dieser Verschiebung verbunden ist, können wir daraus die Kapazitätsänderung berechnen.

Dies Verfahren schien sehr viel zu versprechen, allein man stiess bei der praktischen Ausführung auf Nachteile. Wenn man nämlich

den Widerstand im Zweig 4 sowie auch den parallel geschalteten Widerstand im Zweig 2 verschob um einzustellen, konnte man zu jeder Lage der verschiebbaren Platte im Zweig 4 innerhalb einer Drehung eine solche Einstellung des im Zweig 2 befindlichen Widerstandes ausfindig machen, dass ein gutes Minimum vorhanden war. So hatte man eine ganze Reihe von Minima und es kam dazu, dass in benachbarten Stellen die Minimumsunterschiede sehr klein waren; man konnte also keine genauen Messungen machen, obwohl das Minimum selbst sehr befriedigend war. Der Einfluss der nebengeschalteten Widerstände in den Zweigen 1 und 2 wurde dabei so weit wie möglich zurückgedrängt, doch ohne erhebliche Steigerung der Genauigkeit. Die Schwäche der Methode scheint darin zu liegen, dass man gleichzeitig die Widerstände in zwei Zweigen ändert, während die Kapazitäten unverändert bleiben. Man darf wohl aus diesen Erfahrungen die Regel ableiten, dass, wo mehrere variable Faktoren in den Zweigen der Wheatstoneschen Brücke vorkommen, die gleichzeitig geänderten Faktoren unabhängig von einander sein müssen, was nur dann der Fall ist, wenn sie in demselben Zweig sind. Ich kehrte daher zu der ursprünglichen Methode zurück, deren Genauigkeit ich dadurch hinreichend steigerte, dass ich sie in ein Differentialverfahren umänderte. Zwei Zweige der Wheatstoneschen Brücke wurden also wieder aus Flüssigkeitswiderständen gebildet. In den anderen zwei Zweigen wurden je zwei Kapazitäten und ein Flüssigkeitswiderstand parallel geschaltet. Die Anordnung unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Nebenschlussverfahren nur durch die Form des Messkondensators.

Zur näheren Beschreibung der Anordnung möge die folgende schematische Figur 2 dienen. In den Zweigen 1 und 2 befinden sich die oben erwähnten flüssigen Vergleichswiderstände; sie wurden beim Anfang der Messungen ein für allemal gleich gemacht. In den Zweigen 3 und 4 sind W und W' flüssige Kompensationswiderstände (aus einer verdünnten Lösung von Mannit und Borsäure gebildet), c und c' variable Kapazitäten, T der Messkondensator. c und c' waren eben die im Nebenschlussverfahren üblichen variablen Kapazitäten; doch war in diesem Fall die Entfernung der zwei Metallplatten der Messkondensatoren etwa drei-

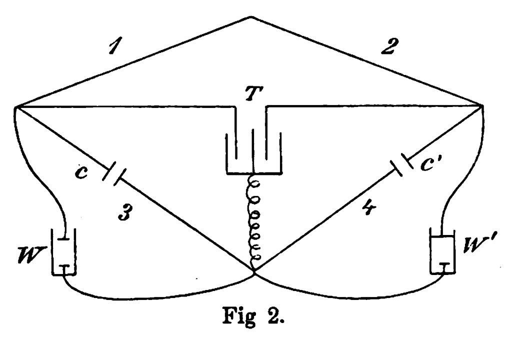
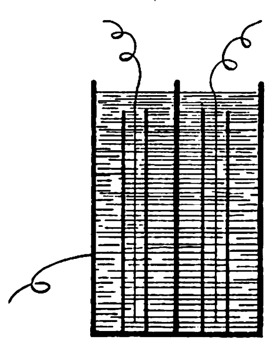


Fig 2.

mal so gross, und die dazwischen befindliche Glasplatte entsprechend dicker. Derselben Kapazitätsänderung entsprach daher eine grössere Verschiebung der Glasplatte, als bei der gewöhnlichen Einrichtung. Eine weitere Vergrösserung der Verschiebungen ist dadurch zu erzielen, dass die Platten der Messkondensatoren aus Hartgummi gemacht werden, das eine kleinere Dielektrizitätskonstante als Glas besitzt; doch darf man dieses Prinzip nicht zu weit verfolgen, denn was man an Grösse der Verschiebungen gewinnt, wird an der Genauigkeit der Einstellung verloren.

In dem zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeit dienenden Trog T und den dazu gehörigen Platten sind die zwei anderen oben erwähnten Kapazitäten vereinigt (Fig. 3). Der Trog T ist ein metallisches Gefäss von etwa 12 cm Tiefe, 7 cm Länge und 5 cm Breite. Dasselbe wird durch eine metallische Wand in zwei gleiche abgeschlossene Hälften geteilt, deren jeder drei Messingplatten gehören; jede von den beiden Hälften ist etwa 12 cm tief, 7 cm lang und 2·5 cm breit. Die drei erwähnten, viereckigen Messingplatten stehen in fester Verbindung miteinander, und zwar so, dass die innere, etwas kleinere Platte von den zwei anderen durch dünne Glasstückchen abgetrennt wird, während diese zwei äusseren grösseren Platten durch Schrauben (in jeder Ecke eine) fest zusammengehalten werden. Durch einen an dem Ende der isolierten inneren Platte angelöteten Draht wird Verbindung derselben mit den übrigen Teilen des Apparats hergestellt. Die Dimensionen der äusseren Platten sind so gewählt, dass sie ohne Schwierigkeit in die Hälften des Gefässes hineingeschoben werden können. Jedes der Plattensysteme, von denen es zwei giebt, — eins für jede Hälfte des Gefässes — ruht auf dem Boden des Gefässes. Durch einen an das Gefäss angelöteten Draht wird leitende Verbindung hergestellt zwischen den äusseren Platten beider Systeme und den übrigen Teilen des Apparats. Durch passende Wahl der zwischen den inneren und äusseren Platten liegenden Glasstückchen kann die Kapazität der eben beschriebenen Kondensatoren beliebig geändert werden.


Fig. 3.

Dies eben beschriebene, die zwei Kondensatoren bildende System befand sich während der Messungen in einem grossen mit Deckel versehenen Glasgefäss: die im Gefäss enthaltene Luft wurde durch Chlorcalcium getrocknet. Im Deckel wurden vier Löcher angebracht, von

denen drei zur Durchführung der Leitungsdrähte dienten. Der eine Draht stellte Verbindung mit dem metallischen Gefäss her; die zwei anderen führten zu den inneren isolierten Platten der beiden Plattensysteme. Diese letzteren, etwas starken Drähte ragten ein wenig über den Deckel hervor und dienten zugleich zum Tragen der Plattensysteme. Durch Aufheben und Niedersenken derselben konnte die im Gefäss enthaltene Flüssigkeit beliebig gerührt werden. Um dies zu gestatten, musste, wie ersichtlich, das Glasgefäss etwa doppelt so hoch sein als das metallische. Durch das vierte Loch wurden neue Flüssigkeitsmengen mittels Pipetten hineingebracht.

Die Messungen geschahen nun in folgender Weise. Wie früher gesagt, kamen als Lösungsmittel Substanzen mit kleinen Dielektrizitätskonstanten (z. B. Benzol und Toluol) zur Verwendung, während die darin gelösten Stoffe meistens Alkohole waren. Jede Hälfte des metallischen Gefässes wurde zunächst mit demselben Volum des Lösungsmittels, und zwar bis nahe an den oberen Rand, gefüllt. Die Glasplatte des Messkondensators wurde dann bis zum Eintritt des Minimums verschoben; die Einstellung erfolgte in den meisten Fällen genau und sicher. Zunächst wurde durch das im Deckel angebrachte Loch ein kleines Volum (z. B. 1 ccm) des Lösungsmittels aus der einen Hälfte A herausgenommen, und dasselbe Volum des zu lösenden Stoffes hineingebracht. Durch sorgfältiges Rühren musste man dafür sorgen, dass eine völlige Mischung der beiden Flüssigkeiten erfolgte. Infolge der mit der Einführung der neuen Substanz verbundenen Kapazitätsänderung musste nun die Glasplatte des Messkondensators verschoben werden. Gleichheit der in den Zweigen 1 und 2 befindlichen Widerstände vorausgesetzt, waren die Kapazitätsänderungen im Gefäss und im Messkondensator (nach erfolgter Einstellung) einander gleich. Genau dasselbe geschah nun mit der anderen Hälfte B des Gefässes, so dass schliesslich das Minimum wieder in seiner ursprünglichen Lage war. Dann wurde dasselbe kleine Volum der Lösung aus A herausgenommen und neue Flüssigkeit hineingebracht; indem dies immer abwechselnd mit A und B geschah, konnte man das Verfahren bis zu beliebigen Konzentrationen fortsetzen. Die Dielektrizitätskonstante der letzten in dieser Weise hergestellten Lösung wurde dann mit dem dielektrischen Apparat in seiner üblichen Form bestimmt; aus diesem Wert, aus der Dielektrizitätskonstante des reinen Lösungsmittels und aus den Verschiebungen der Glasplatte konnten nun die Dielektrizitätskonstanten der zwischenliegenden Lösungen berechnet werden. Der Prozentgehalt der successiven Lösungen wurde mit Hilfe folgender Formel berechnet:

$$p_n = \frac{m \cdot \frac{1 - x^n}{1 - x}}{M \cdot x^n + m \cdot \frac{1 - x^n}{1 - x}} \cdot 100.$$

Hier bedeutet p_n der Prozentgehalt nach dem n^{ten} Zusatz; M die ursprünglich angewandte Gewichtsmenge des Lösungsmittels; m die jedesmal zugesetzte Gewichtsmenge des gelösten Stoffes; x das Verhältnis der Volumina vor und nach den Zusätzen; wenn z. B. das ganze Volumen der Flüssigkeit 100 ccm wäre, und jedesmal 1 ccm herausgenommen, wäre $x = \frac{99}{100}$.

Die Methode gestattet kleine Differenzen der Dielektrizitätskonstante der in den beiden Hälften des metallischen Gefässes befindlichen Flüssigkeiten sicher und genau zu bestimmen; denn die Kapazität der Plattensysteme ist eine verhältnismässig grosse — vorausgesetzt, dass die zwischenliegenden Glasstückchen sehr dünn sind — und einer kleinen Änderung des Dielektrikums entspricht eine verhältnismässig grosse Verschiebung der Glasplatte des Messkondensators. Einem Zusatz z. B. von 1 ccm Äthylalkohol zu 112 ccm Benzol entsprach eine Verschiebung von etwa 6 mm, einem Zusatz von 1 ccm Nitrobenzol zu 112 ccm Benzol eine Verschiebung von etwa 20 mm. Diese Angaben zeigen, wie in gewissen Fällen die Methode zu analytischen Zwecken gebraucht werden könnte; denn nach der obigen Beobachtung würde eine halbprozentige Lösung von Nitrobenzol in Benzol noch eine Verschiebung von 8—9 mm hervorrufen. Natürlich würde diese Anwendung auf solche Fälle beschränkt sein, wo Substanzen mit sehr verschiedenen Werten der Dielektrizitätskonstante miteinander gemischt sind. Die Angaben zeigen auch, wie mit dem Apparat Unterschiede im dielektrischen Verhalten der verschiedenen Stoffe deutlich zu Tage treten.

Die Frage entsteht nun, ob die den successiven Konzentrationsstufen entsprechenden Verschiebungen der Glasplatte konstant sind oder nicht. Die Konzentrationsänderungen sind fast genau gleich, sind es auch die Kapazitätsänderungen? Die Antwort auf diese Frage ist je nachdem verschieden. Bei Lösungen der Alkohole in Benzol zeigt es sich, dass die gleichen Konzentrationszunahmen entsprechenden Verschiebungen der Glasplatte mit der Konzentration wachsen, während sie bei Lösungen von Nitrobenzol in Benzol konstant bleiben. Diese Verhältnisse werden durch die folgende kleine Tabelle erläutert.

Nun haben Methylalkohol und Nitrobenzol nahe dieselbe Dielektrizitätskonstante und sie sind bei den oben angegebenen Messungen in demselben Lösungsmittel gelöst, so dass die zwei Fälle streng vergleich-



bar sind; dabei findet man einen sehr deutlichen Unterschied im dielektrischen Verhalten der beiden Lösungen. Dieser Unterschied kann wohl nur auf einen verschiedenen Molekularstand der in verdünnter Lösung befindlichen Stoffe zurückgeführt werden, wie weiter unten ausführlich dargelegt werden soll. Dieselben Verhältnisse findet man auch bei den anderen Alkoholen, nicht nur wenn sie in Benzol gelöst sind, sondern auch wenn Toluol die Rolle des Lösungsmittels spielt.

Tabelle 2.

Natur der Lösung	Successive Verschiebungen der Glasplatte bei fast gleicher Konzentrationszunahme:						
Methylalkohol in Benzol	7·5	8·9	10·2	11·4	12·5	13·5	14·4 mm
Nitrobenzol in Benzol	19·8	20·3	20·0	20·1	20·0	19·9	20·1 mm

Ein weiterer Vorteil der in diesem Abschnitt beschriebenen Messanordnung besteht darin, dass durch die Vereinigung der Mesströge zu einem Metallgefäss Gleichheit der Temperatur der in beiden Hälften befindlichen Flüssigkeiten versichert wird; ferner ist das Ganze durch das Glasgefäss gut geschützt, so dass Temperaturschwankungen vermieden werden.

Ferner sei erwähnt, dass nach den gesammelten Erfahrungen der Apparat sich zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten der Gase eignen würde.

3. Berechnung der Resultate.

Wir sind jetzt im stande, alle möglichen verschiedenen Mischungen nicht all zu gut leitender Stoffe in Bezug auf ihr dielektrisches Verhalten zu untersuchen. Erstens können wir die Dielektrizitätskonstanten gewöhnlicher Mischungen nach dem Nebenschlussverfahren in seiner üblichen Form bestimmen; zweitens können wir bei verdünnten Lösungen von der eben beschriebenen Differentialmethode Gebrauch machen.

Es handelt sich nun darum, die dadurch gewonnenen Resultate zu verwerten, indem wir aus dem Verhalten der Mischungen Schlüsse auf das der Komponenten ziehen. Zu diesem Zweck müssen wir eine Formel haben, die gestattet, die Dielektrizitätskonstante einer Mischung aus denen der Komponenten zu berechnen. Nur indem wir beachten, dass nach dem Maxwellschen Gesetz $n^2 = k$ ist, können wir in gleicher Weise vorgehen, wie in der Optik vorgegangen ist. Beim ähnlichen Problem in der Optik — der Berechnung nämlich des Brechungsver-

mögens einer Mischung aus dem der Komponenten — sind zwei Formeln in Betracht gekommen, welche auf der Konstanz der beiden Ausdrücke $\frac{n-1}{d}$ und $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ fussen; dann wird das Brechungsvermögen der Mischung mittels folgender Formel berechnet:

$$C.100 = C_1.p_1 + C_2.(100 - p_1),$$

wo C, C_1, C_2 die Werte obiger Ausdrücke für die Mischungen, für die erste und für die zweite Komponente bedeuten; p_1 ist die Gewichtsmenge der ersten Komponente in 100 Gewichtsteilen der Lösung. Obwohl der zweite Ausdruck auf etwas sichererem Boden steht als der erste, haben sich beide Formeln bei Untersuchungen des optischen Verhaltens von Mischungen gleich gut bewährt.

In unserem Fall wird es sich dann um die zwei Formeln handeln: —

$$\frac{\sqrt{k}-1}{d}\cdot 100 = \frac{\sqrt{k_1}-1}{d_1}\cdot p_1 + \frac{\sqrt{k_2}-1}{d_2}\cdot(100-p_1),$$

und

$$\frac{k-1}{k+2}\cdot\frac{100}{d} = \frac{k_1-1}{k_1+2}\cdot\frac{p_1}{d_1} + \frac{k_2-1}{k_2+2}\cdot\frac{100-p_1}{d_2}.$$

Hier bedeuten k, k_1, k_2 die Dielektrizitätskonstanten der Mischung, der ersten und der zweiten Komponente, d, d_1, d_2 die Dichten derselben und p_1 die Gewichtsmenge der ersten Komponente in 100 Teilen der Mischung.

Diese zwei Formeln mussten nun an der Beobachtung geprüft werden. Es hat sich herausgestellt, dass so lange man nur Mischungen mit kleinen Dielektrizitätskonstanten untersucht, die aus beiden Formeln berechneten Werte fast gleich gut mit den beobachteten übereinstimmen. Dies ergiebt sich aus den folgenden Zahlen, welche sich auf Mischungen 1. von Benzol und Äthyläther, 2. von Chloroform und Schwefelkohlenstoff beziehen — Substanzen, deren Dielektrizitätskonstanten sämtlich kleiner als 5 sind.

Tabelle 3.

Benzol + Äthyläther.

Prozentgehalt an Benzol	Dichte der Mischung bei 18°	Dielektrizitätskonstante der Mischung bei 18°		
		Gefunden	I. Berechnet	II. Berechnet
100·00	0·8812	2·240	—	—
86·413	0·8556	2·502	2·518	2·471
71·182	0·830	2·769	2·831	2·748
55·147	0·803	3·078	3·154	3·051
37·965	0·7766	3·434	3·498	3·400
23·454	0·753	3·717	3·772	3·696
0·00	0·7163	4·190	—	—



Tabelle 4.

Chloroform + Schwefelkohlenstoff.

Prozentgehalt an Schwefelkohlenstoff	Dichte der Mischung bei 18°	Dielektrizitätskonstante der Mischung bei 18°		
		Gefunden	I. Berechnet	II. Berechnet
100·00	1·2673	2·578	—	—
89·57	1·2838	2·726	2·752	2·715
81·10	1·2972	2·856	2·899	2·835
64·81	1·3263	3·114	3·208	3·097
51·09	1·3538	3·475	3·497	3·357
29·90	1·3985	3·951	3·995	3·849
20·06	1·4230	4·214	4·256	4·130
0·00	1·4789	4·863	—	—

In den Tabellen befinden sich in der Kolumne I die aus der $\frac{\sqrt{k}-1}{d}$ Formel berechneten Werte, in der Kolumne II die aus der $\frac{k-1}{k+2}\cdot\frac{1}{d}$ Formel berechneten Werte. Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, liegen die gefundenen Werte immer zwischen den in I und den in II befindlichen Zahlen, und zwar sind die nach der $\frac{\sqrt{k}-1}{d}$ Formel berechneten Werte immer etwas grösser als die beobachteten. Wenn man die Werte nach der Gesellschaftsrechnung berechnet, wie Linebarger gethan hat, findet man im ersten oben angeführten Falle eine gute Übereinstimmung, im zweiten dagegen sind die Abweichungen viel grösser als bei den benutzten Formeln.

Tabelle 5.

Äther + Chloroform.

Prozentgehalt an Äther	Dielektrizitätskonstante der Mischung bei 18°
100·00	4·354
82·94	4·814
62·29	5·315
45·97	5·757
28·88	5·912
9·67	5·478
4·60	5·155
0·00	4·801

Mischungen von Chloroform und Äthyläther gaben allerdings ganz abweichende Resultate, so dass in diesem Fall von Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung gar keine Rede sein konnte. Die Dielektrizitätskonstanten von Äther und Chloroform sind 4,3 bez. 4·8, doch hatten die meisten untersuchten Mischungen dieser 2 Sub-

stanzen eine Dielektrizitätskonstante, welche grösser war als 5. Kleine Volumänderungen beim Mischen wurden auch konstatiert, doch reichte der Einfluss derselben gar nicht hin, um die berechneten mit den beobachteten Werten in Übereinstimmung zu bringen. Wie die Dielektrizitätskonstanten der Mischungen die der Komponenten übersteigen, sieht man aus den vorstehenden Zahlen.

Dieses merkwürdige Verhalten findet seine Erklärung wahrscheinlich in einer intramolekularen Reaktion; was auch in Zusammenhang damit zu stehen scheint, ist die verhältnismässig grosse Temperaturänderung, welche beim Mischen von Äther und Chloroform stattfindet. Wahrscheinlich ist ein Zusammentreten der Moleküle mit einer Vergrösserung der Dielektrizitätskonstante verbunden, wofür weiter unten Beweise angeführt werden sollen.

Zunächst wurde die Anwendbarkeit der beiden Formeln in denjenigen Fällen geprüft, wo die eine Komponente eine Substanz mit grösserer Dielektrizitätskonstante ist. Hier wurde ein Mittel zur Entscheidung gefunden, und alle in diesem Gebiet ausgeführten Messungen waren ganz entschieden zu Gunsten der $\frac{\sqrt{k}-1}{d}$ Formel: die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den mit der $\frac{\sqrt{k}-1}{d}$ Formel berechneten Werten der Dielektrizitätskonstante war eine ungleich bessere als bei Benutzung der anderen Formel. In vielen Fällen ist der nach der $\frac{k-1}{k+2}\cdot\frac{1}{d}$ Formel berechnete Wert der Dielektrizitätskonstante nur halb so gross, als der gefundene Wert. Die folgenden nebenstehenden Tabellen werden dies klar machen.

Man sieht aus nebenstehenden Tabellen, wie sehr die mittels der $\frac{k-1}{k+2}\cdot\frac{1}{d}$ Formel berechneten Werte von den gefundenen abweichen. Die Unbrauchbarkeit dieser Formel zeigt sich ferner darin, dass wenn wir umgekehrt aus den gefundenen Werten der Dielektrizitätskonstante

Tabelle 6.

Chloroform + Äthylalkohol.

Prozentgehalt an Chloroform	Dichte der Mischung bei 18°	Dielektrizitätskonstante der Mischung bei 18°		
		Gefunden	I. Berechnet	II. Berechnet
100·00	1·4810	4·927	—	—
76·58	1·2350	10·988	10·698	7·566
60·80	1·1112	15·09	14·46	9·88
33·98	0·9468	21·45	20·15	15·06
0·00	0·7964	26·09	—	—

Tabelle 7.

Äthyläther + Äthylalkohol.

Prozentgehalt an Äther	Dichte der Mischung bei 16°	Dielektrizitätskonstante der Mischung bei 18°		
		Gefunden	I. Berechnet	II. Berechnet
100·00	0·7168	4·292	—	—
81·882	0·7344	7·19	6·734	5·282
51·834	0·7607	13·63	12·29	7·96
19·900	0·7846	21·71	20·42	14·58
0·00	0·7986	[26·8]	—	—

Tabelle 8.

Schwefelkohlenstoff + Äthylalkohol.

Prozentgehalt an Schwefelkohlenstoff	Dichte der Mischung bei 18°	Dielektrizitätskonstante der Mischung bei 18°		
		Gefunden	I. Berechnet	II. Berechnet
100·00	1·268	2·598	—	—
73·622	1·091	9·130	8·361	4·563
47·433	0·961	17·14	14·91	7·74
23·965	0·8716	22·56	20·84	13·1
0·00	0·799	[26·8]	—	—

Tabelle 9.

Benzol + Äthylalkohol.

Prozentgehalt an Benzol	Dichte der Mischung bei 16°	Dielektrizitätskonstante der Mischung bei 16°		
		Gefunden	I. Berechnet	II. Berechnet
100·00	0·8828	2·244	—	—
73·525	0·8581	6·813	6·498	3·597
50·841	0·8396	13·09	11·63	5·58
21·501	0·8168	21·30	19·96	11·45
0·00	0·8004	[27·1]	—	—

Tabelle 10.

Benzol + Nitrobenzol.

Prozentgehalt an Benzol	Dichte der Mischung bei 16°	Dielektrizitätskonstante der Mischung bei 16°		
		Gefunden	I. Berechnet	II. Berechnet
100·00	0·8821	2·244	—	—
75·22	0·942	6·669	5·698	3·30
42·28	1·043	15·87	14·41	5·69
26·828	1·096	21·54	20·81	8·46
0·00	1·207	37·14	—	—

Tabelle 11.

Toluol + Nitrobenzol.

Prozentgehalt an Toluol	Dichte der Mischung bei 16°	Dielektrizitätskonstante der Mischung bei 16°		
		Gefunden	I. Berechnet	II. Berechnet
100·00	0·870	2·342	—	—
81·789	0·913	5·432	4·666	2·950
64·282	0·963	9·199	8·034	3·821
41·896	1·036	15·91	14·54	5·82
0·00	1·207	37·14	—	—

der Mischungen die der zweiten Substanz berechnen, ganz merkwürdige Zahlen erhalten werden. Wenn wir z. B. aus den für die Mischungen von Benzol und Alkohol gefundenen, oben angegebenen Zahlen die Dielektrizitätskonstante des Alkohols berechnen, bekommen wir in allen drei Fällen negative Werte.

Die Übereinstimmung zwischen den aus der $\frac{\sqrt{k}-1}{d}$ Formel gewonnenen Zahlen und der Beobachtung ist allerdings nicht immer als befriedigend zu bezeichnen, doch mangels einer besseren Formel können wir sie benutzen. Man merkt auch, dass die Abweichungen bei Mischungen derselben zwei Substanzen nicht immer zu derselben Seite liegen: bei grösseren Konzentrationen des Stoffes mit hoher Dielektrizitätskonstante sind in vielen Fällen die berechneten Werte der Dielektrizitätskonstante kleiner als die gefundenen, bei kleineren Konzentrationen dagegen grösser. Dies ist z. B. der Fall bei Mischungen von Äthylalkohol und Benzol, und von Propylalkohol und Benzol.

Tabelle 12.

Prozentgehalt an Benzol	Dielektrizitätskonstante der Mischung bei 16°	
	Gefunden	Ber. $\left(\frac{\sqrt{k}-1}{d}\text{-Formel}\right)$
Äthylalkohol + Benzol.		
50·841	13·09	11·63
73·525	6·813	6·498
84·716	4·165	4·455
87·295	3·583	4·028
Propylalkohol + Benzol.		
35·369	14·25	13·07
52.207	9·58	9·52
68·558	5·962	6·543
81·347	3.735	4·554

Man sieht, wie bei grösseren Alkoholkonzentrationen der berechnete Wert kleiner ist als der gefundene, während bei kleinen Alkoholkonzentrationen das Umgekehrte der Fall ist.

Es ist also klar, dass die $\frac{\sqrt{k}-1}{d}$ Formel, wie weit sie auch der $\frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{1}{d}$ Formel überlegen sei, den Thatsachen nicht genau entspricht; doch sind die daraus berechneten Zahlen jedenfalls annähernd richtig, und wir werden daher im Folgenden die $\frac{\sqrt{k}-1}{d}$ Formel benutzen, um aus den besonders für verdünnte Lösungen ausgeführten Messungen einige allgemeine Schlüsse zu ziehen.

4. Die verdünnten Lösungen.

Wie gesagt, wurde in der beschriebenen modifizierten Form des Nebenschlussverfahrens ein ausgezeichnetes Mittel gefunden, um Aufschluss über das dielektrische Verhalten verdünnter Lösungen zu erhalten. Die meisten der in den folgenden Tabellen enthaltenen Zahlen wurden mit Hilfe dieser Methode gewonnen.

Als Lösungsmittel mussten Substanzen mit kleinen Dielektrizitätskonstanten gewählt werden, und von diesen kamen zur Verwendung Benzol und Toluol. Die gelösten Stoffe hatten sämtlich hohe Dielektrizitätskonstanten und waren meistens Alkohole. Die verdünnten Lösungen der verschiedenen Alkohole hatten alle dies gemeinsam, dass ihre Dielektrizitätskonstanten kleiner als nach der Formel zu erwarten waren, und zwar machen sich die Abweichungen merklicher, je kleiner die Konzentrationen der betreffenden Lösungen sind. Die gründliche Untersuchung der Lösungen von Nitrobenzol in Benzol und Toluol zeigte, dass, wie schon angedeutet worden ist, das dielektrische Verhalten dieser Substanz ein ganz anderes ist. Es giebt allerdings auch in diesem Fall Abweichungen von den nach der Formel zu erwartenden Werten, diese Abweichungen liegen aber nicht zu derselben Seite wie bei den alkoholischen Lösungen; vielmehr sind die gefundenen Werte sämtlich etwas grösser als die mittelst der Formel berechneten. Nun haben wir schon gesehen, wie regelmässig die Dielektrizitätskonstante der Nitrobenzollösungen bei zunehmender Konzentration steigt. Die nacheinander folgenden Verschiebungen der Glasplatte des Messkondensators waren bei gleicher Konzentrationsänderung fast genau konstant; diese Konstanz wurde ferner bis zu den niedrigsten Konzentrationen beobachtet. Daraus darf man wohl schliessen, dass die dielektrische Wirkung des

Nitrobenzols unabhängig ist von der Konzentration und dass sein Verhalten ein normales ist.

Die Abweichungen zwischen den gefundenen und den berechneten Werten für die Nitrobenzollösungen sind wahrscheinlich auf die schon besprochene Unvollkommenheit unserer Formel zurückzuführen. Wenn man also eine Formel hätte, welche im Fall der Nitrobenzollösungen mit der Beobachtung genau übereinstimmende Werte gäbe, würde der Einfluss der Abweichungen bei den alkoholischen Lösungen noch etwas stärker hervortreten. Aus der folgenden Tabelle sieht man, wie die aus der Dielektrizitätskonstante der Mischung rückwärts berechneten Werte der Dielektrizitätskonstante des Nitrobenzols immer grösser als der Normalwert (37·14) sind; bei den alkoholischen Lösungen ist, wie später gezeigt werden soll, das Umgekehrte der Fall.

Tabelle 13. Lösungen von Nitrobenzol in Benzol.

Prozentgehalt an Nitrobenzol	Dielektrizitätskonst. der Lös. bei 16°		Dielektrizitätskonst. des Nitrobenzols aus dem gefundenen Wert berechnet
	Berechnet	Gefunden	
5·846	2·883	3·089	55·7
4·705	2·750	2·920	56·8
3·556	2·621	2·751	57·8
2·387	2·493	2·582	59·2
1·204	2·368	2·413	60·2

Ein Mass für die bei den alkoholischen Lösungen vorkommenden Abweichungen ist dadurch zu erhalten, dass man von dem gefundenen Wert der Dielektrizitätskonstante der Mischung Gebrauch macht und die Dielektrizitätskonstante des Alkohols mittels der Formel berechnet. Man findet nun, dass die in dieser Weise berechneten Dielektrizitätskonstanten der Alkohole mit zunehmender Verdünnung stetig abnehmen, um sich endlich scheinbar einem Grenzwert zu nähern — ein Verhalten, das an die Leitfähigkeitsverhältnisse bei den Salzlösungen erinnert. Die näheren Angaben über die Messungen, befinden sich in den folgenden Tabellen.

Tabelle 14.

Lösungen von Methylalkohol in Benzol.

Prozentgehalt an Alkohol	Dielektrizitätskonstante der Lösung bei 16°		Dielektrizitätskonstante des Alkohols aus dem gefundenen Wert berechnet
	Berechnet	Gefunden	
5·471	3·146	2·968	27·44
4·705	3·012	2·835	25·9
3·937	2·879	2·711	24·26
3·158	2·748	2·596	22·67
2·377	2·619	2·491	20·82
1·591	2·492	2·395	18·71
0·800	2·367	2·313	16·71

Prozentgehalt an Alkohol	Dielektrizitätskonstante der Lösung bei 16°		Dielektrizitätskonstante des Alkohols aus dem gefundenen Wert berechnet
	Berechnet	Gefunden	
Lösungen von Äthylalkohol in Benzol.			
12·193	3·966	3·454	17·69
10·746	3·739	3·248	16·70
9·278	3·514	3·054	15·64
7·787	3·307	2·878	14·66
6·273	3·075	2·718	13·74
4·744	2·861	2.577	12·74
3·185	2·651	2·453	11·94
1·603	2·445	2·346	11·68
1·200	2·393	2·317	11·16
0·800	2·343	2·293	11·32
0·400	2·293	2·268	11·02
Lösungen von Propylalkohol in Benzol.			
7·862	3·129	2·726	10·94
7·108	3·038	2·668	10·7
6·337	2·947	2·613	10·45
5·566	2·857	2·560	10·23
4·787	2·768	2·508	9·97
4·007	2·679	2·458	9·68
3·215	2·590	2·412	9·51
2·221	2·503	2·368	9·34
1·619	2·415	2·324	9·02
0·813	2·330	2·282	8·63
Lösungen von Amylalkohol in Benzol.			
31·107	5·335	3·800	8·125
26·812	4·794	3·444	7·599
15·507	3·616	2·797	6·499
11·401	3·225	2·632	6·321
6·890	2·818	2·468	6·25
3·569	2·534	2·355	6·07
Lösungen von Methylalkohol in Toluol.			
4·007	2·988	2·831	25·3
3·214	2·854	2·715	23·9
2·421	2·724	2·609	22·56
1·619	2·594	2·512	21·46
0·813	2·467	2·420	19·2
Lösungen von Äthylalkohol in Toluol.			
3·991	2·856	2·617	12·5
3·201	2·751	2·553	12·0
2·411	2·647	2.494	11·48
1·613	2·544	2·439	10·93

Man sieht aus den obigen Tabellen, dass die Alkohole sich in verdünnter Lösung so dielektrisch verhalten, als wenn ihre Dielektrizitätskonstanten einen viel kleineren Wert hätten als den ihnen gewöhnlich

3*

zugeschriebenen; die Dielektrizitätskonstante nähert sich scheinbar in allen Fällen bei zunehmender Verdünnung einem freilich nicht sehr genau anzugebenden Grenzwert.

Nun ist schon durch ganz andere Untersuchungen gezeigt worden, dass der Molekularzustand der Alkohole in verdünnter Lösung ein anderer ist als in konzentrierter Lösung, und dass die den konzentrierten Lösungen gehörigen Moleküle allmählich bei zunehmender Verdünnung in einfachere übergehen. Wenn man die durch successiven fremden Zusatz bewirkten Gefrierpunktserniedrigungen eines Lösungsmittels misst, und die so erhaltenen Zahlen zu einer Bestimmung des Molekulargewichts des gelösten Stoffes gebraucht, so findet man bekanntlich in vielen Fällen, dass die für das Molekulargewicht des gelösten Stoffes erhaltenen Werte mit zunehmender Konzentration stetig zunehmen. Dies ist vor allem der Fall bei den die Hydroxylgruppe enthaltenden Verbindungen, d. h. den Alkoholen. Wenn man Äthylalkohol in Benzol löst und aus den mit successiven Zusätzen verbundenen Gefrierpunktserniedrigungen das Molekulargewicht des Alkohols berechnet, bekommt man[1]) die Zahlen 45·9, 50·4, 60·9, 82·5, 100, 128, 159, 208, 265, 318: Werte, welche bei zunehmender Konzentration immer mehr und mehr von dem normalen Wert — 46 — abweichen. Es ist vielleicht nicht uninteressant, diese Zahlenreihe neben den denselben Konzentrationen entsprechenden Werten der Dielektrizitätskonstante zu setzen, wie in der folgenden Tabelle geschehen ist.

Tabelle 15.

Lösungen von Alkohol in Benzol.

Prozentgehalt an Alkohol	Dielektrizitätskonstante des Alkohols	Molekulargewicht des Alkohols
0·4	11·1	50·4
1·0	11·3	60·0
2·3	11·8	82·5
3·5	12·2	100·0
5·8	13·4	128·0
8·8	15·5	159·0

Ähnliche Verhältnisse finden sich wieder bei Untersuchungen über die Oberflächenspannung; bei diesen hat es sich herausgestellt[2]), dass die Moleküle gewisser Flüssigkeiten eine grosse Tendenz haben sich zu polymerisieren, während andere keine solche Tendenz zeigen; zu der

[1]) Beckmann, Diese Zeitschr. 2, 727.

[2]) Ramsay und Shields, Diese Zeitschr. 12, 433.

ersten Klasse gehören die Alkohole, zu der zweiten unter anderen das Nitrobenzol, dessen regelmässiges dielektrisches Verhalten wir schon besprochen haben.

Es scheint also, wenn man alle diese Verhältnisse in Betracht zieht, dass der oben besprochene Grenzwert der Dielektrizitätskonstante einem einfacheren Molekularzustand zukommt, während die Werte, die man bei höheren Konzentrationen und schliesslich bei dem reinen gelösten Stoff findet, mit einer Polymerisation dieser einfacheren Moleküle zusammenhängen. Im Fall des Nitrobenzols dagegen, dessen Moleküle nach allen früheren Untersuchungen keine Tendenz zu Polymerisation haben, ist das dielektrische Verhalten von der Konzentration der Lösungen unabhängig, sein Molekularzustand bleibt ungeändert, ebenso die dielektrische Wirkung der Moleküle.

Ferner kann man allgemein sagen, dass der bisher angenommene Wert der Dielektrizitätskonstante von Substanzen, die sich zu polymerisieren geneigt sind, sich nur auf die stark associierten Moleküle bezieht, und dass den einfachen Molekülen ein anderer Wert der Dielektrizitätskonstante zukommt. Bei anderen Substanzen, welche keine solche Neigung besitzen, wird der gewöhnlich angenommene Wert bei allen Konzentrationen beibehalten werden.

Nach diesen Ausführungen würde die mit einer Änderung der chemischen Zusammensetzung verbundene Änderung der Dielektrizitätskonstante in vielen Fällen nicht so gross sein, als aus den bisher angenommenen Werten zu schliessen war; doch bei Betrachtung der gefundenen Grenzwerte, wenn man von Grenzwerten sprechen darf, sieht man, dass der Einfluss der chemischen Zusammensetzung noch ein sehr bedeutender sein muss.

Tabelle 16.

Substanz	Grenzwert
Methylalkohol	16·0
Äthylalkohol	11·0
Propylalkohol	8·5
Amylalkohol	6·0

Hier hat man dieselbe Reihenfolge wie bei den gewöhnlichen Werten: je mehr die Alkylgruppe in der Verbindung überwiegt, je mehr nähert sich das dielektrische Verhalten des Alkohols demjenigen der Kohlenwasserstoffe.

Nach Tabelle 15 kommen die oben angegebenen Grenzwerte den einfachen Molekülen zu; doch sind die gewonnenen Zahlen nicht frei vom Einfluss des Lösungsmittels. Es wäre also von hervorragendem Interesse, das dielektrische Verhalten der Alkohole, überhaupt von sich associierenden Stoffen, in gasförmigem Zustand zu untersuchen. Da könnte man die dielektrische Wirkung der Moleküle selbst direkt beobachten.

Dass übrigens die Dielektrizitätskonstante einer Substanz in enger Beziehung zu dem Molekularzustand steht, ist schon von Nernst[1]) durch theoretische Betrachtungen jedenfalls wahrscheinlich gemacht worden.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass es verfrüht zu sein scheint, Beziehungen zwischen Dielektrizitätskonstante und chemischer Zusammensetzung aufzustellen, bevor man nicht über die oben dargelegten Verhältnisse ins klare gekommen ist.

Ich nehme sehr gern an dieser Stelle Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Nernst, meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die Anregung zu dieser Arbeit und seine bereitwillige Unterstützung bei ihrer Ausführung.

[1]) Diese Zeitschr. 14, 624.



Ueber den Temperaturkoëffizienten des Potentials der Kalomelelektrode mit verschiedenen gelösten Elektrolyten.

Von

Th. W. Richards [1]).

(Mit 1 Figur im Text.)

Die wohlbekannte Gibbs-Helmholtzsche Formel für den Temperaturkoëffizienten der galvanischen Zelle ist oft geprüft worden[2]), und zwar mit meist bestätigenden Ergebnissen. Gockel[3]) indessen erhielt 1885 zwischen befriedigenden Versuchen eine Reihe von Zahlen, die er ausser stande war zu erklären. Er bestimmte die Temperaturkoëffizienten von Kalomel-Elektroden mit verschiedenen gelösten Elektrolyten in Ketten von dem Typus $Hg—HgCl—MCl^n—HgCl—Hg$, indem er beide Elektroden auf verschiedene Temperaturen brachte. Seine Ergebnisse mit halbnormalen Lösungen waren die nachstehenden:

Gockels Ergebnisse.

	Temperaturkoëffizient
$Hg—HgCl—ZnCl_2—HgCl—Hg$	+ 0·000675
$Hg—HgCl—CdCl_2—HgCl—Hg$	+ 0·000680
$Hg—HgCl—BaCl_2—HgCl—Hg$	+ 0·000440
$Hg—HgCl—SrCl_2—HgCl—Hg$	+ 0·000287
$Hg + HgCl—NaCl—HgCl—Hg$	+ 0·000119

Diese Verschiedenheiten lassen sich nicht leicht erklären. Offenbar lässt sich die gewöhnliche Gleichung für den Temperaturkoëffizienten einer galvanischen Zelle mit einwertigen Ionen $-d\pi/dT = \pi/T - Q/\varepsilon_0 T$, in welcher π das Potential, T die absolute Temperatur, Q die Änderung der Gesamtenergie (die Reaktionswärme) und ε_0 die Faradaysche Konstante ist, in dieser Form nicht anwenden. Die Gleichung soll den

[1]) Aus den Proc. of the American Academy 33, Nr. 1 eingesandt vom Verf.

[2]) Czapski, Wied. Ann. 21, 239 (1884). — Jahn, Wied. Ann. 24, 21 und 491 (1886). — Lovén, Diese Zeitschr. 20, 456. — Bungarszky, Zeitschrift für anorg. Chemie 14, 145 u. a.

[3]) Wied. Ann. 24, 618, insbesondere S. 638.

Temperaturkoëffizienten der ganzen Zelle darstellen, während wir den einer einzelnen Elektrode betrachten. In der Kette *Hg—HgCl—KCl—HgCl—Hg* kann die Grösse dQ, die bei der Entwicklung der obigen Formel vernachlässigt worden ist, eine wichtige Rolle spielen; es ist ersichtlich, dass, da die beiden Enden gleich sind, diese Grösse einzig den Unterschied der Reaktionswärme des warmen und des kalten Endes darstellen muss.

Wir können immerhin erwarten, dass die Änderung der elektromotorischen Kraft, welche eine einzelne Elektrode mit der Temperatur erfährt, im allgemeinen von denselben Faktoren abhängt, wie die der ganzen Kette; insbesondere sollte sie unabhängig sein von jeder anderen Ursache, ausser der elektromotorischen Kraft, der absoluten Temperatur und dem Verhältnis zwischen der Anderung der Gesamtenergie und der Elektrizitätsmenge. Wir sollten vermuten, dass die Natur des Kations in der überstehenden Lösung keinen unmittelbaren Einfluss hat, und somit bleiben die sehr grossen Unterschiede, die Gockel beobachtet hat, ohne Aufklärung. Die Frage schien eine eingehendere Untersuchung zu verdienen, und eine solche wurde vor zwei Jahren begonnen.

Zunächst wurde eine Anzahl angenäherter Vorversuche zum Zwecke der Orientierung angestellt. Diese Versuche waren nicht viel mehr, als eine Wiederholung der Gockelschen, unter Zufügung einiger verdünnterer Lösungen, und ihr wesentliches Ergebnis ist in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt. Jede Zahl darin ist der Mittelwert einer Anzahl recht gut übereinstimmender Versuche. Einige dieser Versuche wurden durch Herrn Harold Edwards ausgeführt, dem ich hierfür meinen Dank aussprechen möchte.

Tabelle 1.

Vorläufige Versuche, Temp. 20—25°.

	$^1/_2$-normal	$^1/_{20}$-normal	$^1/_{50}$-normal
Chlorwasserstoff	0·00030	—	—
Chlornatrium	0·00062	0·0008	0·0009
Chlorkalium	0·00062	—	0·0009
Chlorzink	0·00066	—	—
Chlorbaryum	0·00059	—	—

Diese Ergebnisse sind von denen Gockels wesentlich verschieden; die letzteren bleiben unverständlich. Indessen sind noch deutliche Unregelmässigkeiten vorhanden, insbesondere im Falle der Salzsäure, so dass eingehendere Untersuchungen nötig erschienen. Die Ansprüche einer derartigen Arbeit indessen, die Notwendigkeit der Beschaffung

einer grossen Anzahl reiner Stoffe und die lange Dauer jedes einzelnen Versuches verzögerte die Vollendung der Arbeit weit mehr, als ursprünglich vorauszusehen war.

Zunächst einige Bemerkungen über das Material der folgenden Versuche. Das Quecksilber war chemisch gereinigt und im leeren Raume destilliert. Vier Arten Kalomel wurden benutzt; für die anfänglichen rohen Versuche wurde „reines" Produkt des Handels benutzt; alsdann wurde eine neue Menge des Salzes durch Fällung einer sehr verdünnten Lösung von Merkuronitrat mit Salzsäure hergestellt, die von jeder Verunreinigung ausser Merkuronitrat frei war; eine dritte Probe wurde auf gleiche Weise aus einer Lösung von Merkuronitrat bereitet, die sehr lange über metallischem Quecksilber gestanden hatte; aus dieser Probe wurde durch zweimalige Sublimation die vierte hergestellt. Nach sorgfältigem Waschen mit einer Zehntel normalen Lösung von Chlorkalium ergab jede dieser Proben „Zehntel-Elektroden" von völlig gleichem Potential und erwiesen sich nach allen Seiten, die für diese Arbeit in Frage kamen, als vollkommen gleich. Für die meisten Versuche diente die dritte Art, als gleichzeitig zuverlässig und bequem herzustellen.

Um die benutzte Chlorwasserstoffsäure von möglichen Spuren Brom oder Jod zu befreien, wurde sie etwas verdünnt und zweimal mit einigen Krystallen von Kaliumpermanganat behandelt, indem jedesmal zum Sieden erhitzt wurde, bis alles Chlor ausgetrieben war. Diese Säure wurde dann zweimal aus einer mit einem Platinkühler versehenen Retorte destilliert, indem die ersten und letzten Anteile des Destillats verworfen wurden.

Auch die löslichen Chloride waren von einem hohen Grade der Reinheit. Viele von ihnen waren während der letzten Zeit in meinem Laboratorium zur Bestimmung der Atomgewichte hergestellt worden und waren weit reiner, als für eine Arbeit der vorliegenden Art erforderlich war; andere wurden für die Versuche besonders dargestellt. Es wurde besondere Sorgfalt darauf verwendet, dass sie keine anderen Anionen, als Chlor enthielten. Die Lösungen wurden immer so neutral wie möglich hergestellt; sie wurden für den gewünschten Gehalt ausgewogen, und der Gehalt wurde dann noch nach einer Abänderung des Volhardschen Verfahrens bestimmt, welche unabhängig von Sanger[1]) und mir[2]) angegeben worden ist. Obwohl Parallelversuche mit gekochten und ungekochten Lösungen keine Verschiedenheiten der Tem-

[1]) Proc. Amer. Acad. 26, 34. [2]) Proc. Amer. Acad. 29, 67.

peraturkoëffizienten zeigten, wurden die Lösungen meist in Gefässen aus Jenaer Glas kurze Zeit gekocht, um die meiste Luft auszutreiben. Es ergab sich bald, dass die bedenklichste Fehlerquelle in Spuren von Feuchtigkeit bestand, die dem Glase oder Quecksilber anhingen, und eine ungleichförmige Verdünnung des Elektrolyts bewirkten, wodurch Konzentrationsströme hervorgerufen wurden. Ist der Apparat vorher getrocknet, und wird das Quecksilberchlorür vorher sorgfältig mit der zu benutzenden Lösung gewaschen, so ist die Leichtigkeit, mit der man übereinstimmende Resultate erhalten kann, ganz auffallend. Das bei allen Versuchen mit Ausnahme der Vorversuche benutzte Wasser war gewöhnliches destilliertes, das über Kaliumpermanganat in einem Platinapparat umdestilliert worden war.

Die ersten systematischen Versuche hatten die Ermittelung der wahrscheinlichen Fehlergrenzen zum Gegenstande, die von zufälligen Ursachen herrühren mochten.

Der Apparat bestand aus zwei Probierröhren, die in einem passenden Ständer untergebracht waren, so dass der flüssige Inhalt durch einen Heber in Verbindung gesetzt werden konnte. Jede Röhre enthielt einige Kubikcentimeter Quecksilber, darüber eine Lage von feinverteiltem Kalomel und war mit der Lösung des Elektrolyts gefüllt. Liess man die Lage des Kalomels ungestört, so erwies sich ihre Höhe als ohne Einfluss.

Die beiden Probierröhren wurden auf konstanter Temperatur durch Umgebung mit passenden Bädern erhalten; ein Dampfmantel diente für 100°, reines Eis für 0°. Anfangs wurden die Angaben der äusseren Thermometer mit Hilfe sehr kleiner Anschützscher Thermometer kontrolliert, die in die Probierröhren eingesetzt waren; da aber eine grössere Anzahl solcher Vergleiche durchaus befriedigende Übereinstimmung ergeben hatte, wurde dies aufgegeben, und ich begnügte mich mit der Ablesung der äusseren Thermometer.

Die Potentialunterschiede zwischen den beiden Quecksilbermassen wurden nach der bekannten Poggendorff-Ostwaldschen Methode[1]) gemessen, mit einer Genauigkeit von etwa 0·0002 Volt. Die endgültige Ablesung wurde erst gemacht, nachdem die Temperaturverhältnisse vollkommen stationär geworden waren, was je nach Umständen eine halbe Stunde bis zu mehreren Stunden dauerte.

Zuerst wurde eine Reihe von Messungen über den Temperaturkoëffizienten einer Elektrode mit Salzsäure gemacht. Die stärkeren

[1]) Hand- und Hilfsbuch S. 251—255.



Lösungen gaben sehr unbestimmte Ergebnisse, und konnten daher nicht sicher gemessen werden; in diesen Fällen zeigte sich auch das Kalomel teilweise zersetzt, und feinzerteiltes Quecksilber hatte sich abgeschieden. Die Gründe für diese Unregelmässigkeiten werden später auseinandergesetzt werden.

Tabelle 2.

Die Wirkung der Verdünnung *Hg—HgCl—* (*HCl* verschiedener Stärke) *—HgCl—Hg*.

Stärke der Lösung	Temperaturkoëffizient zwischen 20° und 100°
2-normal	+ 0·000150
normal	+ 0·000210
0·5-normal	+ 0·000250
0·2-normal	+ 0·000285
0·1-normal	+ 0·000324
0·04-normal	+ 0·000394
0·02-normal	+ 0·000438

Es ist ersichtlich, dass der Temperaturkoëffizient schnell mit steigender Verdünnung zunimmt, wie sich bereits in der ersten Reihe ergeben hatte. Es ist somit wichtig, die Stärke der zu benutzenden Lösungen genau einzuhalten.

Der nächste Punkt der Untersuchung war der Einfluss von Unreinigkeiten und der von Lösungsgemischen. Diese Wirkung konnte natürlich am besten durch die Messung von Zellen studiert werden, welche Gemische von Elektrolyten mit möglichst weit auseinanderliegenden Temperaturkoëffizienten enthielten; dies ergab die dritte Reihe, für welche Kaliumchlorid und Salzsäure benutzt wurden.

Tabelle 3.

Die Wirkung gemischter Lösungen (0·5-normal).

Hg—HgCl—(*KCl* + *HCl*)*—HgClHg*.

% Chlorkalium	% Salzsäure	Temperaturkoëffizienten zwischen 20° und 100°
100	0	0·00059
90	10	0·00053
80	18	0·00048
75	25	0·00043?
50	50	0·00035
25	75	0·00030
0	100	0·00025

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass kleine Mengen von Verunreinigungen nur geringe Unterschiede der Ergebnisse veranlassen. Die Kurve der wechselnden Temperaturkoëffizienten ist eine regelmässige und stetige.

Die nächste Versuchsreihe bezog sich auf die Wirkung der wechselnden Temperatur. Die Wärme beförderte sichtlich die Zersetzung des Quecksilberchlorürs, denn der Niederschlag in der wärmeren Röhre erschien immer dunkler grau als der andere. Beim Abkühlen auf dieselbe Temperatur ging auch der Potentialunterschied regelmässig auf Null zurück, ausser wenn durch Verdunstung die eine Lösung konzentrierter als die andere geworden war. Versuche, bei denen die Spannung nicht auf Null zurückkehrte, wurden verworfen.

Tabelle 4.

Änderung des Temperaturkoëffizienten mit der Temperatur.

Temperaturgebiet	Temp.-Koëffizient *HCl* 0·5-normal	Temp.-Koëffizient *KCl* 0·5-normal
0 — 25°	0·00037	0·00067
25— 50	0·00026	0·00063
50— 75	0·00023	0·00058
75—100	0·00021	0·00056

Während dieser Versuche hatte sich immer ergeben, dass eine Elektrode beim Schütteln immer ein höheres Potential annahm, als wenn sie ruhig gestanden hatte. Dies trat besonders bei hohen Konzentrationen und Temperaturen ein. Auch von Coggeshall[1]) ist dieselbe Thatsache beobachtet worden; dieser empfiehlt deshalb eine Schicht von Sand oder kleinen Körnern, um die Bewegung zu vermeiden. Die fragliche Unregelmässigkeit deutet auf einen Mangel an Gleichförmigkeit in der Lösung hin, und es erschien von Wichtigkeit, diesen Gegenstand aufzuklären, bevor weiter gegangen wurde.

Unter diesem Gesichtspunkt wurden einige Versuche mit Bromiden statt Chloriden gemacht. Hier ergab sich die Unregelmässigkeit bedeutend grösser, und das gefällte Bromür wurde selbst in kalten Lösungen alsbald grau. Normale Lösungen ergaben Zahlen, die in den unten angegebenen weiten Grenzen veränderlich waren, und selbst diese können noch nicht als die äussersten der möglichen Werte angesehen werden. $^1/_{10}$-normale Lösungen waren viel weniger unsicher; sie schienen etwa so empfindlich zu sein, wie normale Lösungen von Chloriden.

Tabelle 5.

Bromide zwischen 0° und 30°.

Hg—HgBr— | *MBr* | *—HgBr—Hg.*

Elektrolyt	Normale Lösungen	$^1/_{10}$-norm. Lösungen
Bromwasserstoff	0·00044—47	—
Strontiumbromid	0·00061—68	0·00079
Zinkbromid	0·00065—77	0·00090

[1]) Diese Zeitschr. 17, 62 (1895).

Es folgt, dass die Ursache der Schwierigkeit in den folgenden Reaktionen lag:

$$2HgCl = HgCl_2 + Hg$$
$$2HgBr = HgBr_2 + Hg,$$

welche durch eine „katalytische" Wirkung der gelösten Haloidionen befördert zu werden scheint[1]).

Diese Reaktion ist bereits von Mialhe[2]) beobachtet worden, doch erschien eine Bestätigung wünschenswert. Verschiedene Proben von den beschriebenen Lösungen wurden dekantiert, filtriert und auf Quecksilbersalz mit Zinnchlorür und Schwefelammonium geprüft. Sie enthielten alle solches und zwar die normalen Bromide viel, die $^1/_{10}$-normalen Bromide und die normalen Chloride viel weniger und die $^1/_{10}$-normalen Chloride sehr wenig. Um das Verfahren einer strengen Prüfung zu unterziehen, wurde eine Probe Quecksilberchlorür unter besonderen Vorsichtsmassregeln hergestellt, indem es bei vollständiger Abwesenheit chemisch wirksamen Lichtes gefällt und aufbewahrt wurde. Dieses Material wurde nach sorgfältigem Waschen in eine Anzahl Flaschen verteilt, und jedem Anteil wurde eine sorgfältig hergestellte Chloridlösung zugefügt. So wurden drei Flaschen mit normaler Chlorkaliumlösung hergestellt, von denen die eine mit sorgfältig ausgekochter Lösung vollständig gefüllt und in der Dunkelheit erhalten wurde, während die zweite halbgefüllt in Berührung mit Luft, aber unter Ausschluss des Lichtes und die dritte wie die zweite, aber in hellem Sonnenlichte gehalten wurde. Ähnlich wurden mit $^4/_{10}$-normaler Chlorkalium-, $^5/_{10}$-normaler Chlorzink- und $^6/_{10}$-normaler Chlorwasserstoffsäurelösung gefüllte Flaschen in gelbem Licht hergestellt und mit Ausnahme der dritten in völliger Dunkelheit während fast drei Wochen unter gelegentlichem Schütteln aufbewahrt. Nach Ablauf dieser Zeit wurden dreissig Kubikcentimeter von jeder der Flüssigkeiten filtriert, erhitzt und mit einem Überschuss von Schwefelwasserstoff behandelt, wobei die Zinkchloridlösung mit Salzsäure angesäuert war. Die Niederschläge liess man sich am Boden der Proberöhrchen ansammeln, wodurch eine ziemlich gute Schätzung ihrer relativen Menge möglich war. Die drei normalen Chlorkaliumlösungen gaben annähernd die gleiche Menge Schwefelquecksilber, die Chlorzinklösung etwas weniger, während die $^1/_{10}$-normale Lösung von Chlorkalium nur

[1]) Die Formel $HgCl$ statt Hg_2Cl_2 für Quecksilberchlorid ist bloss aus Bequemlichkeit geschrieben worden. Die wahre Formel dieses Stoffes im festen Zustande scheint mir noch zweifelhaft zu sein.

[2]) Journ. f. Pharm. 26, 108. — Ann. chim. phys. (3) 5, 177.

eine ganz schwache Färbung erkennen liess und keinen Niederschlag bildete. Diese Versuche erweisen:

a. dass die Reaktion $2HgCl = HgCl_2 + Hg$ eine unzweifelhafte Thatsache ist;

b. dass das Licht keinen erheblichen Einfluss auf den Vorgang hat;

c. dass aufgelöste Luft kein wesentlicher Faktor ist;

d. dass verschiedene Chloride keine wesentlich verschiedene Wirkung hervorbringen;

e. dass die Konzentration des Chlorids in der Lösung ein sehr wichtiger Faktor ist;

f. dass etwa ein Decigramm Quecksilberchlorid in einem Liter einer normalen Chlorkaliumlösung bei 20° gebildet wird.

Der Gleichgewichtszustand ist ein interessanter; er wird im hiesigen Laboratorium eingehender studiert werden.

Dass das Merkurisalz wirklich das Potential der Elektrode erhöht, liess sich leicht durch Zufügung von Quecksilberchlorid zu einer $^1/_{10}$-normalen Kalomel-Elektrode beweisen, als diese mit einer unveränderten Elektrode von gleicher Zusammensetzung verglichen wurde. Jedes Mal steigerte das Quecksilberchlorid das Potential der fraglichen Elektrode. Bei längerem Stehen verminderte sich der Unterschied stetig, indem das Merkurichlorid reduziert wurde; beim Umschütteln trat aber der Unterschied alsbald wieder auf. Unzweifelhaft wird mit der Zeit alles Merkurichlorid bis auf den Rest reduziert werden, welcher unter den gegebenen Verhältnissen mit dem Kalomel und dem metallischen Quecksilber im Gleichgewicht zu sein scheint, wobei dann auch die Differenz bei konstanter Temperatur verschwinden würde.

Nachdem auf diese Weise die wesentlichsten Bedingungen der Versuche ermittelt worden waren, war der nächste Schritt eine genaue Messung der Temperaturkoëffizienten des Potentials der Ketten Hg—$HgCl$—MCl^n—$HgCl$—Hg.

Da sich ergeben hatte, dass bei niederen Temperaturen die von der Bildung des Merkurisalzes herrührenden Störungen geringer waren, so wurden als die geeignetsten Temperaturen für den Zweck 0° und 30° gewählt. Da der Verdünnungsgrad sich als von so grossem Einfluss auf den Zustand und die Ergebnisse erwiesen hatte, wurden Lösungen von drei verschiedenen Gehalten gebraucht. Offenbar musste jede Lösung völlig ungestört bei der gegebenen Temperatur verweilen, bis sich vollständiges Gleichgewicht hergestellt hatte. Diese Zeit schwankte von einigen Stunden im Falle normaler Lösungen bis zu wenigen Minuten im Falle der verdünntesten Lösungen. Vielleicht die beste Vorstellung



von der Schnelligkeit der Einstellung verdünnter Lösungen ergiebt sich aus der nachstehenden Versuchsreihe von mittlerer Beschaffenheit. Eine $^1/_{10}$-normale Lösung von Chlorbarium wurde mit Quecksilber und Kalomel in den Apparat gebracht, und es wurde ein Arm auf 30° in einem Thermostaten erhitzt, während der andere in Eis verpackt wurde.

Unmittelbar nach dem Beginn des Versuches: Spannung =	0·0000 Volt
Nach 5 Minuten	0·0200
Nach 10 Minuten	0·0218
Nach 20 Minuten	0·0217
Nach 100 Minuten	0·0218

Nun wurde der ganze Apparat in den Thermostat von 30° eingesetzt, und es ergab sich die folgende Beobachtungsreihe:

Nach dem Beginn des Versuches	0·0218 Volt
Nach 1 Minute	0·0050
Nach 2 Minuten	0·0020
Nach 3 Minuten	0·0008
Nach 4 Minuten	0·0001
Nach 5 Minuten	0·0000
Nach 10 Minuten	0·0000
Nach 60 Minuten	0·0000

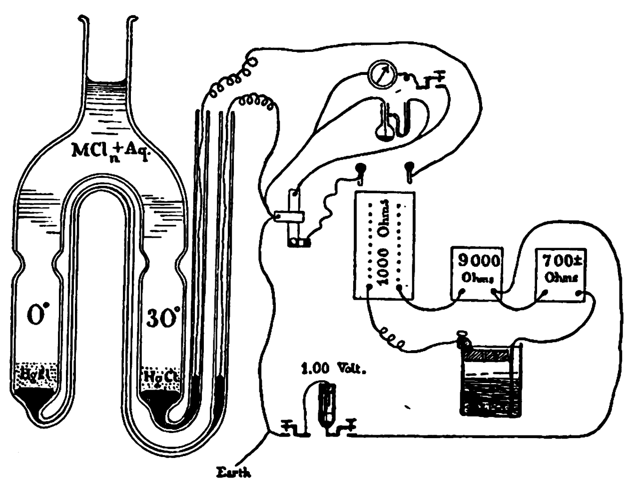
Die $^1/_{10}$-Lösungen verhielten sich alle in dieser lobenswerten Weise; normale dagegen waren viel unregelmässiger und brauchten viel längere Zeit.

Wie zu erwarten war, ergaben $^1/_{10}$- und $^1/_{100}$-normale Lösungen auch beim Bewegen ein konstantes Potential, da in diesen Fällen keine merkliche Menge von Merkurisalz gebildet worden war.

Um den thermoelektrischen Fehler auszuschliessen, der daher rührt, dass die Berührungsstellen Platin-Quecksilber beide auf verschiedenen Temperaturen waren, wurde ein Apparat hergestellt, welcher gestattete, sie bei derselben Temperatur zu erhalten. Das Quecksilber jedes Arms war durch eine mit Quecksilber gefüllte Kapillare mit einem passenden Napf im Thermostaten von 30° verbunden, wo die beiden Drähte des Elektrometers sich anschlossen. Die Röhre für den Elektrolyten war weit, um trotz der geringen Leitfähigkeit der verdünnten Lösungen eine gute Messung zu gestatten. Die beifolgende Figur giebt eine bessere Vorstellung von der Anordnung. Die eben erwähnte Peltierwirkung ist von Gockel vernachlässigt worden, dass sie sich auf höchstens 1% des ganzen Wertes belief; ich hielt es jedoch für sicherer, sie zu eliminieren.

Die Potentiale wurden wie früher nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode gemessen, indem sowohl ein empfindliches Gal-

vanometer als ein sehr empfindliches Kapillarelektrometer bei den normalen und $^1/_{10}$-normalen Lösungen benutzt wurde; für die $^1/_{100}$-norm. Lösungen diente das Elektrometer allein. Um eine grössere Genauigkeit zu erhalten, wurde ein Ostwaldscher Potentialwiderstand (a. a. O.) von 1000 Ohm mit einer Daniellschen „Gravity"-Zelle und rund 9700 Ohm äusserem Widerstand verbunden, so dass an den Enden des Kastens eine Potentialdifferenz von gerade 0·1000 Volt bestand. Täglich wurde dieses Potential geprüft und eingestellt mit Hilfe einer passend verbundenen Helmholtzschen Ein-Volt-Kette, welche ihrerseits an einige Normalelemente nach Clark und Weston angeschlossen war. Die „Gravity"-Zelle blieb während der Arbeit ausgezeichnet konstant.



Die Glasteile des Apparates sind in etwa 1—3 der Grösse gezeichnet. Der übrige Teil ist nicht im Verhältnis gezeichnet und soll nur zur Veranschaulichung der Verbindungen dienen. Für die, denen die Poggendorff-Ostwaldsche Methode geläufig ist (Hand- und Hilfsbuch, S. 252) ist keine weitere Erläuterung nötig.

Die Messungen an den $^1/_{10}$-normalen Lösungen sind die genauesten. Der grössere Widerstand der Zellen mit den $^1/_{100}$-Lösungen verringerte die Genauigkeit, da das Galvanometer unanwendbar wurde; andererseits machte die Bildung von Quecksilberchlorid die Ergebnisse an den sehr leicht zu messenden Ketten mit normalen Lösungen unsicher. Mehrere von den Zahlen, insbesondere die für Salzsäure, Natrium- und Kaliumchlorid sind Ergebnisse einer grösseren Anzahl von Messungen, die mit unabhängigen Lösungen und verschieden hergestellten Präparaten ausgeführt worden sind; da sie jedoch immer dieselben Zahlen ergeben hatten, so ist nur je ein Wert angeführt.

Tabelle 6.

Chloride zwischen 0° und 30°.

	Temperaturkoëffizient mit		
	normaler	$^1/_{10}$-	$^1/_{100}$-Lösung
Chlorwasserstoffsäure	0·00033	0·00054	0·00066?
Lithiumchlorid	0·00063	0·00083	0·00100
Natriumchlorid	0·00056	0·00078	0·00095
Kaliumchlorid	0·00061 [1]	0·00079	0·00094
Calciumchlorid	0·00053	0·00076	—
Strontiumchlorid	0·00053	0·00074	0·00092
Baryumchlorid	0·00053	0·00073	0·00092
Magnesiumchlorid	—	0·00076	0·00096
Zinkchlorid	0·00063	0·00078	0·00095
Kadmiumchlorid	0·00069	0·00082	0·00097
Ammoniumchlorid	0·00058?	0·00085?	0·00120?

Chlorwasserstoffsäure nimmt offenbar eine ganz anomale Stellung ein und ebenso ergiebt Ammoniumchlorid eine Elektrode, deren Temperaturkoëffizient weit von dem der anderen Metalle abweicht. Die Anwesenheit der Wasserstoffionen in dem einen Falle, und die Tendenz zur Bildung von Amidverbindungen im anderen dürften die Ursache sein, dass sich diese beiden Fälle von den anderen unterscheiden; und sonach möge deren Betrachtung verschoben werden. Die nachstehenden Bemerkungen beziehen sich auf die anderen Chloride.

Es ist wichtig zu bemerken, dass jede Verdünnung ungefähr denselben Einfluss auf den Temperaturkoëffizienten hervorbringt, im Mittel 0·00018 bis 0·00019 Volt. Bezeichnen wir mit anderen Worten die Konzentration der $^1/_{100}$-Lösungen als 1, die der $^1/_{10}$- und normalen als 10, bezw. 100, so ist offenbar, dass die Änderung des Temperaturkoëffizienten nicht den Konzentrationsänderungen selbst, sondern deren Logarithmen proportional gehen.

Diese Beziehung erinnert unmittelbar an die Nernstsche Formel, in welcher das Potential selbst eine logarithmische Funktion des osmotischen Druckes der Ionen ist; denn der osmotische Druck ist in verdünnten Lösungen der Konzentration des gelösten Salzes nahe proportional. Von diesem Gesichtspunkte aus wird es eine Sache von Interesse, die oben gegebenen Zahlen auf die Konzentrationen der enthaltenen Ionen umzurechnen; natürlich ist die Nernstsche Formel der

[1]) Diese Zahl ist etwas niedriger, als die von Coggeshall und anderen beobachtete; doch da ich sie wiederholt erhalten habe, kann ich nur annehmen, dass die anderen Resultate durch irgend welche Einflüsse kompliziert worden sind. Vergl. Diese Zeitschr. 17, 85.

bequemste Ausgangspunkt für eine solche Betrachtung. Betrachten wir die fragliche Elektrode einfach als eine Quelle negativer Ionen, so kann man ihrem Potential den Wert zuschreiben:

$$\pi = \frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{P}{p},$$

wo π der fragliche Potentialunterschied, R die Gaskonstante $= 1{\cdot}96 \times 4{\cdot}24$ Volt-Coul., $\varepsilon_0 = 96540$ Coul., ln der natürliche Logarithmus, P der Lösungsdruck des Chlors in der Elektrode, p der osmotische Druck der Chlorionen in der umgebenden Lösung und T die absolute Temperatur ist.

Das Differential dieser Gleichung ist

$$d\pi = \frac{R}{\varepsilon_0}\left[dT \ln \frac{P}{p} + T\left(\frac{dP}{P} - \frac{dp}{p}\right)\right];$$

denn wir können weder p noch P bei dieser Elektrode als konstant ansehen. Dividieren wir durch dT, so erhalten wir den Temperaturkoëffizienten der einzelnen Elektrode in der Gestalt

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{R}{\varepsilon_0} \ln \frac{P}{p} + \frac{RT}{\varepsilon_0}\left(\frac{dP}{PdT} - \frac{dp}{pdT}\right).$$

Da die allgemeine Tendenz der thatsächlichen Beobachtungen logarithmisch ist, so muss aus ihnen geschlossen werden, dass das letzte Glied so klein ist, dass es nur geringen Einfluss hat.

Um den grössten Wert des Einflusses dieser letzten Grösse zu ermitteln, wollen wir P als konstant ansehen, so dass $dP = 0$; dann wird das Glied

$$-\frac{R}{\varepsilon_0} \times \frac{T}{dT} \times \frac{dp}{p}.$$

Nun ist aber nach dem Gesetz von Dalton, das auf die Ionen annähernd Anwendung findet:

$$T : dT = p : dp \quad \text{oder} \quad \frac{T}{dT} \times \frac{dp}{p} = 1.$$

Daher wird in diesem Falle das letzte Glied $-R/\varepsilon_0 = -0{\cdot}000086$, was nur etwa $1/10$ von $d\pi/dT$ selbst ist.

Wir werden also zunächst den letzten Faktor vernachlässigen und annehmen, dass angenähert $dP/P = dp$, so dass die Formel wird:

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{R}{\varepsilon_0} \ln \frac{P}{p} = 0{\cdot}000198 \log \frac{P}{p},$$

in welcher log gewöhnliche Logarithmen bedeutet.

Da wir in diesem Falle negative Ionen betrachten, und $P > p$, so muss offenbar das Potential des Quecksilbers bezüglich der Lösung mit steigender Temperatur wachsen, ein Schluss, der den Thatsachen entspricht. Der Strom kann als durch die Chlorionen befördert angesehen werden, die von der warmen Elektrode abgegeben werden, und sich an der kalten mit Quecksilber verbinden.

Wir haben nun eine Formel der erforderlichen Art zur Verfügung; die obige Tafel liefert die Werte für $d\pi/dT$ und p kann leicht aus der Beziehung $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ abgeleitet werden, wo α der Dissociationsfaktor ist, der sich mit der Temperatur nur wenig ändert. Hiernach können wir den Wert von P in einem Falle berechnen und nachsehen, ob derselbe Wert auch auf die anderen Fälle sich anwenden lässt. Nehmen wir der Bequemlichkeit wegen als Einheit des Druckes den, welchen ein Grammäquivalent des Anions in einem Liter Wasser ausübt, so haben wir offenbar für eine normale Lösung $p = \alpha$, für eine $^1/_{10}$-normale $p = \alpha'/10$ und für eine $^1/_{100}$-normale $p = \alpha''/100$. So gilt für eine $^1/_{100}$-normale Chlorkaliumlösung, in der 94 %[1]) des Salzes dissociiert ist,

$$\log P = \frac{d\pi}{dT} \cdot \frac{1}{0{\cdot}000198} + \log \frac{\alpha''}{100} = \frac{0{\cdot}00094}{0{\cdot}000198} + \log \frac{0{\cdot}94}{100} = 2{\cdot}720.$$

Hieraus folgt $P = 525$. Auf ähnliche Weise finden wir für Natrium $P = 585$ und können offenbar 550 als ein annäherndes Mittel für P in den benutzten Einheiten ansehen. Die $^1/_{100}$-normalen Lösungen sind gewählt worden, weil in diesem Falle die störende Reaktion $2\,HgCl = HgCl_2 + Hg$ am geringfügigsten ist. Um eine Vorstellung von dem wahrscheinlichen Fehler zu gewinnen, der durch unsere mehrfachen Hypothesen eingeführt worden ist, werden wir gut thun, aus der Gleichung

$$\frac{d\pi}{dT} = 0{\cdot}000198 \log \frac{550 \times 100}{\alpha''},$$

in welcher die oben angegebenen Werte von P und p eingeführt worden sind, einen theoretischen Wert für die Temperaturkoëffizienten der anderen $^1/_{100}$-normalen Lösungen zurück zu berechnen. Führen wir die Rechnung aus, indem wir die von Kohlrausch bei 18° beobachteten Zahlen benutzen, so erhalten wir die folgende Tabelle.

---

[1]) Der Wert für α ist nur angenähert; die Annäherung ist aber bei weitem genügend, da eine grosse Änderung in α nur eine sehr kleine im Temperaturkoëffizienten bewirkt.

Vergleich der theoretischen und beobachteten Temperaturkoëffizienten.

Elektrolyt		Temperaturkoëffizient beob.	ber.	Diff.
Lithiumchlorid	0·92	0·00095	0·00100	+ 0·00005
Natriumchlorid	0·93	0·00095	0·00095	0·00000
Kaliumchlorid	0·94	0·00095	0·00094	— 0·00001
Calciumchlorid	?	0·00095?	0·00092?	—
Strontiumchlorid	?	0·00095?	0·00092	—
Baryumchlorid	0·88	0·00095	0·00092	— 0·00003
Magnesiumchlorid	0·885	0·00095	0·00096	+ 0·00001
Zinkchlorid	0·885	0·00095	0·00095	0·00000
Kadmiumchlorid	0·75	0·00097	0·00097	0·00000

Die Durchsicht der Tabelle zeigt, dass die geringen Unterschiede der Dissociation der verschiedenen Chloride keinen merklichen Unterschied im Temperaturkoëfficienten hervorrufen sollten, ausser im Falle des Kadmiums, wo gerade der berechnete Wert mit dem gefundenen vollkommen übereinstimmt. Die theoretischen Werte für Kadmium, Zink und Magnesium stimmen gut mit den gefundenen überein, die für Baryum, Strontium und Calcium sind aber zu hoch, und der für Lithium ist zu niedrig. Die Werte für Kalium und Natrium sind natürlich die Ausgangspunkte.

Es wird nun eine Sache von grösserem Interesse, die Formel auf die konzentrierteren Lösungen anzuwenden, indem wir den für $^1/_{100}$-normale Lösungen von Chlorkalium und Chlornatrium gefundenen Wert von $P = 550$ zum Ausgangspunkt nehmen. Eine derartige Anwendung gewährt uns die beste Prüfung für die Brauchbarkeit unserer Annahmen. Ähnlich wie früher wird die Formel für $^1/_{10}$-Lösungen:

$$\frac{d\pi}{dT} = 0{\cdot}000198 \, \frac{550 \times 10}{\alpha'}$$

und die für normale Lösungen:

$$\frac{d\pi}{dT} = 0{\cdot}000198 \, \frac{550}{\alpha}.$$

Da sich Calcium und Strontium wie Baryum, und Magnesium wie Zink verhält, so können die nachgenannten sechs Metalle als gute Repräsentanten für das Verhalten der verschiedenen Chloride angesehen werden.

Vergleich der theoretischen Temperaturkoëffizienten mit den wirklichen.

Stärke der Lösung Chlorbaryum		Temperaturkoëffizient berechn.	beob.	Differenz
1—1	0·57	0·00059	0·00053	— 0·00006
1—10	0·75	0·00077	000·073	— 0·00004
1—100	0·88	0·00095	0·00092	— 0·00003
			Mittel	— 0·00004



Stärke der Lösung		Temperaturkoëffizient			
Chlorkadmium					
1—1	0·20	0·00068	0·00068		0·00000
1—10	0·47	0·00081	0·00082		+ 0·00001
1—100	0·75	0·00097	0·00097		0·00000
				Mittel	0·00000
Chlornatrium					
1—1	0·67	0·00058	0·00056		— 0·00002
1—10	0·84	0·00076	0·00078		+ 0·00002
1—100	0·93	0·00095	0·00095		0·00000
				Mittel	0·00000
Chlorzink					
1—1	0·50	0·00060	0·00063		+ 0·00003
1—10	0·74	0·00077	0·00078		+ 0·00001
1—100	0·88	0·00095	0·00095		0·00000
				Mittel	+ 0·00001
Chlorkalium					
1—1	0·75	0·00057	0·00061		+ 0·00004
1—10	0·86	0·00075	0·00079		+ 0·00004
1—100	0·94	0·00095	0·00094		— 0·00001
				Mittel	+ 0·00002
Chlorlithium					
1—1	0·62	0·00058	0·00063		+ 0·00005
1—10	0·81	0·00076	0·00083		+ 0·00007
1—100	0·92	0·00095	0·00100		+ 0·00005
				Mittel	+ 0·00006

Eine allgemeine Tendenz zur Erfüllung der von der Formel geforderten Verhältnisse ist offenbar. Im Falle des Kadmiums, wo die Wirkung der unregelmässigen Dissociation am meisten hervortritt, ist die Übereinstimmung ganz bemerkenswert. Im Falle des Natriums und des Zinks ist die Übereinstimmung nicht schlecht; die Abweichungen beim Baryum einerseits, und beim Kalium und Lithium andererseits sind aber viel zu gross, als dass sie auf Versuchsfehler geschoben werden dürften. Offenbar bethätigen sich in diesen Fällen einige Nebenumstände und unsere Voraussetzung, dass $dP/P = dp/p$, ist nicht mehr gerechtfertigt. Der Versuch, tiefer in den Gegenstand durch die Untersuchung der wahrscheinlichen Bestimmungsgrössen für P einzudringen, ergiebt, dass dieser Wert von mehreren Faktoren abhängen kann, — so der veränderliche osmotische Druck der Chlorionen vermöge der Temperaturänderung, die bereits erwähnte Bildung von Merkurichlorid, die mit der Temperatur und der Gegenwart der Chlorionen veränderliche Löslichkeit des Kalomels, sowie dessen möglicherweise veränderliche Bildungswärme. Ferner liegt ein einflussreicher Umstand, der mit der Elektrode selbst gar nicht zusammenhängt, in der möglichen Ausbildung von Potentialunterschieden durch die Berührung der beiden verschieden warmen

Lösungen. Dass diese Einflüsse, ausser im Falle der Salzsäure und des Chlorammoniums, untergeordneter Natur sind, geht aus den obigen Tafeln hervor; weitere Erklärungsversuche würden uns aber zu weit in das hypothetische Gebiet führen, und müssen daher vertagt werden, bis eine breitere experimentelle Grundlage gewonnen sein wird.

Die Ergebnisse dieser Abhandlung können folgendermassen zusammengefasst werden:

a. Der Temperaturkoëffizient des Potentials der Kalomelelektrode wächst mit der Verdünnung des Elektrolytes.

b. Das Kation beeinflusst das Ergebnis durch Abänderung des Dissociationsgrades des gelösten Chlorides.

c. Beide Wirkungen können annähernd auf Grund einer logarithmischen Formel berechnet werden, die auf die Nernstsche Hypothese begründet ist.

d. Die Genauigkeit der Ergebnisse ist indessen mindestens durch einen modifizierenden Einfluss beeinträchtigt, nämlich die Zersetzung des Quecksilberchlorürs in Quecksilberchlorid und Metall.

e. Diese Nebenreaktion ist die Ursache einer geringen Unbeständigkeit der „Normalelektrode".

f. Die „Decinormalelektrode" ist weit gleichförmiger in ihrem Verhalten, als die normale, und wäre daher für viele Zwecke ein besseres Hilfsmittel bei der Messung von Potentialunterschieden.

g. Chlorwasserstoffsäure und Chlorammonium verhalten sich unregelmässig.

Diese Untersuchungen wurden im Laboratorium für physikalische Chemie in Leipzig auf Anregung von Prof. Ostwald unternommen. Sie wurden mit freundlicher Einwilligung im chemischen Laboratorium des Harvard College weitergeführt, und ich hoffe, dass einige noch unerledigte Aufgaben durch weitere Arbeiten an dieser Stelle gelöst werden. Insbesondere beabsichtige ich, die Differentialgleichung auch auf andere Fälle anzuwenden, wie die von Zinkelektroden in Zinksalzen.

Cambridge (Mass.), Mai 1897.

Theorie des Reststromes, den man bei polarisierten Elektroden beobachtet[1])

Von

Ernst Salomon.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Aus dem Göttinger Institut für physikalische Chemie.)

I. Theorie.

In seiner Abhandlung „Über galvanische Polarisation in gasfreien Flüssigkeiten" wirft Helmholtz[2]) die Frage auf: „Worauf beruht die, wie es scheint, unbegrenzt lange Fortdauer des polarisierenden Stromes bei Elektrolyse zwischen polarisierbaren Elektroden unterhalb des Zersetzungspunktes?"

Für den von ihm untersuchten Fall der Wasserzersetzung zwischen Platinelektroden giebt Helmholtz folgende Erklärung: „Wenn ein elektrischer Strom durch eine Wasserzersetzungszelle geht, deren Flüssigkeit Wasserstoff gelöst enthält, oder deren Platinelektroden ihn okkludiert haben, so wird an derjenigen Elektrode, zu welcher der Strom den Sauerstoff hindrängt, dieser wieder zu Wasser werden können, indem eine entsprechende Menge gelösten Wasserstoffes aus der Flüssigkeit oder okkludierten aus der Elektrode dazu verbraucht wird. Andererseits wird statt dieses bisher freien Wasserstoffes eine gleiche Menge elektrolytisch ausgeschiedenen Wasserstoffs an der anderen Elektrode wiedererscheinen und entweder in der Flüssigkeit sich lösen oder, wenn Zeit und Raum dazu ist, in die Platinelektrode selbst hineingedrängt werden. Obgleich hierbei also Elektrolyse in der Flüssigkeit stattfindet, so kommen doch schliesslich die beiden Produkte der Elektrolyse nicht

[1]) Einige Resultate im Auszuge mitgeteilt in der Zeitschr. für Elektrochemie 3, 264. 1896.

[2]) Wissenschaftl. Abhandlung I, 823.

zum Vorschein, sondern das Endresultat ist, dass freier Wasserstoff in oder an der einen Elektrode verschwindet."

Die Helmholtzsche Theorie reicht völlig aus zur qualitativen Erklärung der Erscheinung. Auf eine quantitative Behandlung des Vorganges verzichtet er. Um nach dieser Richtung einen Schritt vorwärts machen zu können, erwies sich der von Helmholtz untersuchte Fall weniger einfach und frei von Komplikationen als der folgende. Ersetzen wir nämlich die Platinelektroden durch Elektroden aus irgend einem anderen Metall, die gelösten Gase durch Ionen des Elektrodenmetalles, das angesäuerte Wasser schliesslich durch die wässerige Lösung eines Alkalisalzes, so liegen die Verhältnisse in quantitativer Beziehung sehr einfach, und wir sind im stande, für diesen Fall die Theorie des Reststromes exakt zu entwickeln.

Die Prinzipien, nach denen die Berechnung durchzuführen ist, sind mir von Herrn Prof. Nernst angegeben worden. Sie sind im wesentlichen gegeben durch die Theorie der Diffusion von Elektrolyten in wässeriger Lösung und durch die Theorie der Konzentrationsketten, wie sie von Nernst in den letzten Jahren entwickelt worden sind[1]).

Die allgemeine Gleichung für den Reststrom, der in einem Stromkreise vom Gesamtwiderstand W durch eine elektromotorische Kraft E hervorgerufen wird, welcher die Polarisation E' entgegenwirkt, ergiebt sich nach dem Ohmschen Gesetz:

$$I = \frac{E - E'}{W}. \tag{1}$$

In einem Leiter zweiter Ordnung ist ein galvanischer Strom stets mit einem Transport von Materie verbunden. In dem Falle der Wasserzersetzung zwischen Platinelektroden waren es die gelösten Gase, hier sind es die Ionen des Elektrodenmetalles, welche die Stromleitung unterhalten. Dem Faradayschen Gesetz gemäss wird an der Anode Metall in Lösung gehen, während sich an der Kathode die gleiche Menge niederschlägt. Dies bewirkt eine Konzentrationszunahme der Metallionen an der Anode, eine entsprechende Abnahme an der Kathode. Die hierdurch entstehende Konzentrationskette bildet die Ursache der elektromotorischen Gegenkraft der Polarisation. Um die Ideen zu fixieren, wählen wir als Elektrolyten Kaliumnitrat, zu dem das Nitrat eines Metalles M hinzugesetzt ist. Unsere Konzentrationskette ist dann zusammengesetzt nach dem Typus[2]):

$$M \mid aKNO_3 + xMNO_3 \mid aKNO_3 + yMNO_3 \mid M.$$

[1]) Vgl. auch E. Warburg, Verh. der physik. Ges. zu Berlin (6) **15**, 120 (1896).

[2]) Vergl. auch E. Warburg, Wied. Ann. **38**, 328 (1889).



Für die elektromotorische Kraft dieser Kette ergiebt sich bei einer Temperatur von 18°, wenn x und y klein gegen a sind, nach Nernst[1]):

$$E' = 0{\cdot}058 \log^{10} \frac{c_2}{c_1}, \tag{2}$$

wo c_1 und c_2 die Konzentrationen der M-Ionen an den beiden Elektroden bedeuten.

Wenn die Gegenkraft der Polarisation die einzige Wirkung der durch den polarisierenden Strom hervorgerufenen Konzentrationsdifferenz wäre, so müsste sich alsbald ein stationärer Zustand herstellen, indem die Polarisation gleich der polarisierenden Kraft, I also gleich Null wäre. Nun tritt aber als zweite Folge der Konzentrationsunterschiede an den Elektroden ein Diffusionsgefälle auf, welches die M-Ionen von der Anode zur Kathode treibt, also der Polarisation entgegenwirkt. Damit sich ein stationärer Zustand herstellt, muss die Metallmenge, die durch das Diffusionsgefälle von der Anode zur Kathode wandert, gleich der in derselben Zeit durch den Strom in entgegengesetzter Richtung transportierten Menge sein. Ist q der Querschnitt der Elektroden, u die Beweglichkeit des M-Ions, so beträgt die Menge der Metallionen, welche in der Zeiteinheit durch den Querschnitt wandert[2]):

$$S = 1000\, \mu \nu R T u (c_2 - c_1) \frac{q}{l}.$$

μ bedeutet die spezifische Leitfähigkeit des Quecksilbers, ν die Zahl der Äquivalente eines positiven Ions, welche die Einheit der Elektrizitätsmenge gebunden halten, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

Was die Auswertung der einzelnen Grössen und die weitere Berechnung von S betrifft, so muss ich auf die Originalarbeit[3]) verweisen. Hier sei nur die Endformel angegeben, die man erhält, wenn man sämtliche Grössen in absolutem Masse ausdrückt und auf die Temperatur von 18° bezieht. Es wird

$$S = 0{\cdot}075.10^7.u.(c_2 - c_1) \frac{q}{l}.$$

Die vom Strom i, ebenfalls in absolutem Masse gemessen, in der Zeiteinheit durch den Querschnitt transportierte Metallmenge ist nach dem Faradayschen Gesetze gleich

$$i.\varepsilon,$$

[1]) Diese Zeitschr. 9, 129 (1889).
[2]) Nernst, Diese Zeitschr. 2, 613 (1888).
[3]) Vergl. auch Nernst, Lehrbuch der theoretischen Chemie 312.

wo ε das elektrochemische Äquivalent des Metalles ist. Es muss also für den stationären Zustand die Gleichung bestehen:

$$i.\varepsilon = 0{\cdot}0475.10^7.u.(c_2 - c_1)\frac{q}{l}.$$

Um in Übereinstimmung mit Gleichung (1) zu bleiben, drücken wir i in Ampère aus, indem wir setzen $i = 10 I$. Es ist dann:

$$I = \frac{0{\cdot}0475.10^6.u.q}{\varepsilon.l}\cdot(c_2 - c_1). \tag{3}$$

Bezeichnet man schliesslich die Gesamtkonzentration der M-Ionen mit c, so ist bei Anwendung gleich grosser Elektroden und bei symmetrischer Gestalt des elektrolytischen Troges:

$$c_2 + c_1 = 2c, \tag{4}$$

weil ja die Konzentrationszunahme an der Anode gleich der Abnahme an der Kathode ist.

Die Gleichungen (1)—(4) enthalten die vier Unbekannten I, E', c_1 und c_2. Alle übrigen Grössen sind teils Konstanten, teils durch die Versuchsbedingungen gegeben. Wir sind also im stande, I, die Intensität des Reststromes, durch Rechnung zu finden. Zur grösseren Übersichtlichkeit fasse ich die Konstanten der Gleichung (3) zu einer einzigen zusammen, indem ich setze:

$$\frac{0{\cdot}0475.10^6.u.q}{\varepsilon.l} = a.$$

Unsere vier Gleichungen lauten also:

$$I = \frac{E - E'}{W}. \tag{1}$$

$$E' = 0{\cdot}058 \log \frac{c_2}{c_1}. \tag{2}$$

$$I = a(c_2 - c_1). \tag{3}$$

$$c_2 + c_1 = 2c. \tag{4}$$

Um diese Gleichungen nach I aufzulösen, setzt man den aus Gleichung (2) folgenden Wert von E' in Gleichung (1) ein:

$$I.W = E - 0{\cdot}058 \log \frac{c_2}{c_1}.$$

Daraus ergiebt sich:

$$\frac{c_2}{c_1} = 10^{\frac{E - IW}{0.058}}.$$



Durch Gleichung (4) ist $c_2 + c_1$ bestimmt. Man findet demnach:

$$c_2 = \frac{2c.10^{\frac{E-IW}{0.058}}}{10^{\frac{E-IW}{0.058}} + 1}.$$

$$c_1 = \frac{2c}{10^{\frac{E-IW}{0.058}} - 1}.$$

Diese beiden Werte werden schliesslich in Gleichung (3) eingesetzt:

$$I = 2ac \left\{ \frac{10^{\frac{E-IW}{0.058}} - 1}{10^{\frac{E-IW}{0.058}} + 1} \right\}.$$

Diese Gleichung gestattet die Berechnung der Intensität des Reststromes in absolutem Masse aus der polarisierenden Kraft und der Konzentration der Ionen des Elektrodenmetalles in der Lösung. Wie man sieht, ist der Reststrom der Konzentration direkt proportional.

Was die Abhängigkeit von der polarisierenden Kraft anbetrifft, so kann man aus der Gleichung sofort folgende Schlüsse ziehen. Der Ausdruck in der Klammer kann sich nur ändern in den Grenzen von 0 bis 1. Diese Grenzwerte entsprechen den Werten der elektromotorischen Kraft $E = 0$ und $E = \infty$. Es wird also der Reststrom mit ansteigender polarisierender Kraft zu dem Wert $I = 2ac$ konvergieren. In nebenstehender Figur ist die Abhängigkeit der Stromintensität I von der elektromotorischen Kraft E graphisch veranschaulicht. Man sieht, dass bei höheren Werten von E der Reststrom nur noch von der Konzentration abhängig ist.

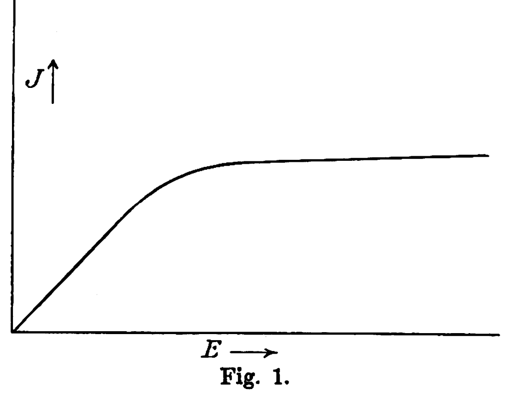


Fig. 1.

Bevor ich die Resultate der Beobachtungen mitteile, die zur experimentellen Prüfung der im vorhergehenden entwickelten Theorie angestellt wurden, will ich die

II. Versuchsanordnung

beschreiben, deren ich mich bei den Messungen bediente (siehe umstehende Zeichnung Fig. 2).

Als Stromquelle E dienten zwei Leclanché-Elemente von der Form, wie sie seitens der Firma „Helios“ in den Handel gebracht werden. Dieselben erwiesen sich als vorzüglich konstant. Innerhalb eines Zeitraumes von 5 Monaten sank ihre elektromotorische Kraft nur um ca. $2\,^0/_0$. Der Strom dieser Elemente wurde durch einen Widerstandskasten R von 1110 Ω geschlossen. Von diesem konnte man jede beliebige elektromotorische Kraft zwischen 2 Helios und $\frac{2}{1110}$ Helios in Teilen von $\frac{2}{1110}$ abzweigen. Von dem Rheostaten aus ging der Strom durch die elektrolytische Zelle ε und durch die Rolle I des Uppenbornschen Galvanometers G zum Rheostaten zurück. Die Rolle I besass einen Widerstand von 3620 Ω. Von den Klemmen der Zelle ε aus gingen ferner Leitungen zu den Quecksilbernäpfchen 1 und 2 einer Wippe Z.

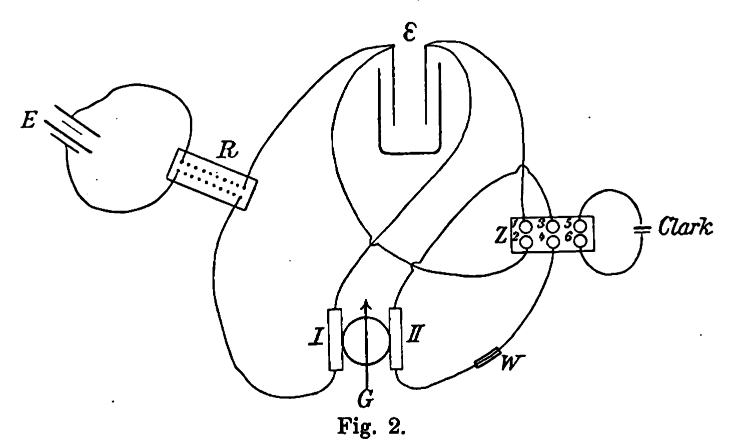


Fig. 2.

Die Näpfchen 3 und 4 waren mit der Rolle II des Galvanometers G verbunden, deren Widerstand 41·8 Ω betrug. Vor dieser Rolle war ein Widerstand von 10000 Ω eingeschaltet. Von den Quecksilbernäpfchen 5 und 6 führten Drähte zu den Polen eines Clark-Elementes Z. Durch Umlegen der Wippe Z war es möglich, entweder den Stromkreis $R\,13\,G_{II}\,W\,42\,R$ oder den Stromkreis $Cl\,53\,G_{II}\,W\,46\,Cl$ herzustellen. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Zuerst war die Wippe Z ausgeschaltet. Es wurde nun mittels eines Schlüssels der Primärstrom geschlossen und der Ausschlag der Galvanometernadel beobachtet. Wie die Theorie es vorhersehen lässt, dauert es eine geraume Zeit, bis die Galvanometernadel zur Ruhe kommt. Der Strom ist im ersten Moment am stärksten, um dann abzunehmen. Als stationär betrachtete ich den Strom, wenn innerhalb 5 Minuten keine merkliche Abnahme des Ausschlags mehr zu konstatieren war. Vor jeder Versuchsreihe wurde das Galvanometer mittels eines Clark-Elementes geaicht.



Bei der grössten Empfindlichkeit, die erzielt werden konnte, entsprach ein Ausschlag von 1 mm einer Stromstärke von $3{\cdot}1.10^{-8}$ Amp. Sobald der stationäre Zustand eingetreten war, wurde der Ausschlag der Galvanometernadel notiert, und nun durch Einschaltung der Wippe Z der Stromkreis $R\,13\,G_{II}\,W42\,R$ geschlossen. Der nunmehrige Ausschlag, welcher sich dem durch den Strom in der Rolle I hervorgerufenen superponiert, liess sich leicht durch Verschieben der Rolle II so regulieren, dass er nur wenige Centimeter der Skala beträgt. Dann durfte mit hinreichender Genauigkeit die zu messende elektromotorische Kraft dem Ausschlag direkt proportional gesetzt werden. Zur Aichung des Galvanometers in Bezug auf die Rolle II wurde vor jedem Versuch durch Umlegen der Wippe Z, d. h. durch Schliessung des Stromkreises $5.3.2.W.4.6.Cl.5$ statt der zu bestimmenden elektromotorischen Kraft das Clark-Element Cl eingeschaltet. Dies wiederum wurde in grösseren Zeitabständen mit einem Normalelement verglichen und seine elektromotorische Kraft ausserordentlich konstant zu 1·4336 (15—0·001t) Volt gefunden.

Die ganze Versuchsanordnung hat den Vorteil, dass man mit nur einem Messinstrument gleichzeitig Stromintensität und elektromotorische Kraft in demselben Stromkreis bestimmen kann. Um bei der Strommessung Fehler, die durch etwaige Verschiedenheit der Elektroden bedingt sind, möglichst zu eliminieren, wurden für jede Bestimmung stets vier Ablesungen gemacht und aus diesen das Mittel genommen. Durch einen Kommutator wurde der Strom im Galvanometer kommutiert, dies ergiebt zwei Einstellungen. Kommutiert man dann mittels eines zweiten Kommutators den Primärstrom, so kommt man zu zwei weiteren Werten. Es zeigten sich zwar zwischen den einzelnen Ablesungen selten grössere Abweichungen; doch war die Kommutation des Primärstroms immerhin geboten, weil eine durch sekundäre Wirkungen leicht eintretende Inkonstanz der Elektroden merkliche Fehler zur Folge gehabt hätte.

III. Versuche.

a. Ich untersuchte zuerst folgenden Fall. Zu einer wässerigen Lösung von Kaliumnitrat wurde Silbernitrat in bekannter, sehr kleiner Konzentration hinzugesetzt und diese Lösung zwischen Silberelektroden elektrolysiert. Grosse Sorgfalt musste besonders in diesem Falle auf möglichste Reinheit der Substanzen verwendet werden. Ohne weiteres benutzt werden konnte nur das von Kahlbaum bezogene, in Stangen geschmolzene Silbernitrat, welches sich von vorzüglicher Reinheit erwies.

Das käufliche, sogenannte chemisch reine Kaliumnitrat dagegen enthält stets Spuren von Kaliumchlorid, die natürlich gänzlich beseitigt werden mussten, um auch die geringste Bildung von Chlorsilber zu verhüten. Durch drei- bis vierfaches Umkrystallisieren des käuflichen Präparates erhielt man Kaliumnitrat von vollkommen genügender Reinheit. Das zur Verwendung gelangende Wasser wurde unmittelbar vor der Benutzung wiederholt destilliert und ausgekocht. Es besass eine spezifische Leitfähigkeit von $1{\cdot}5.10^{-10}$ (bezogen auf Quecksilber = 1). Das Silber, welches zur Herstellung der Elektroden diente, stammte aus der Scheideanstalt in Frankfurt a. M. und enthielt laut Attest 99·9 % reinen Silbers. Anfangs wurden die Elektroden in der von Goodwin angegebenen Weise elektrolytisch mit Silber überzogen. Doch erwies sich sorgfältiges Polieren der Oberfläche mit Schmirgel als vollkommen ausreichend.

Bei den ersten Versuchen benutzte ich als Flüssigkeitszelle einen Glascylinder von 6 cm Länge und 1·1 cm Durchmesser. Die kreisrunden Elektroden besassen einen Durchmesser von 0·95 cm, liessen sich also gerade in den Glascylinder einpassen. Sie waren an Silberdrähte angelötet, die, soweit sie mit dem Elektrolyten in Berührung kamen, in Glas eingeschmolzen waren. Das Gefäss wurde verschlossen durch Korkstopfen, welche durchbohrt waren zum Einführen der die Zuleitungsdrähte enthaltenden Glasröhren. Die Zahlen der Tabelle 1 und 2 sind mit dieser Anordnung erhalten. Sie erwies sich als recht geeignet für die Untersuchung von Lösungen mit verhältnismässig grosser Konzentration der *Ag*-Ionen.

Bei sehr verdünnten Lösungen zeigten sich bald Übelstände, welche die Genauigkeit der Messungen stark beeinträchtigten. Vor allem ist zu erwähnen, dass die Korkstopfen, wie viele organische Substanzen, unter Einwirkung des Lichtes die Silbernitratlösung allmählich reduzierten. Bei sehr verdünnten Lösungen musste natürlich die allergeringste Abscheidung von metallischem Silber eine ganz bedeutende Änderung der Gesamtkonzentration zur Folge haben. Eine solche trat dann gewöhnlich auch schon nach Verlauf von ca. 1 Stunde auf. Für sehr geringe *Ag*-Konzentrationen erwies sich als bedeutend zweckmässiger die durch Fig. 3 veranschaulichte Anordnung der Elektroden. *a* ist ein Becherglas von ca. 75 ccm Inhalt. Die an die Elektroden angelöteten Silberdrähte waren wieder in Glasröhren eingeschmolzen, die durch Einkitten in den Hartgummideckel *b* befestigt waren.

Im Laufe der Untersuchungen stellte sich heraus, dass besonders bei äusserst geringen *Ag*-Konzentrationen die aus der atmosphärischen



Luft in die Flüssigkeit hineindiffundierenden Gase nicht ohne störenden Einfluss blieben. Um auch nach dieser Seite hin jede Fehlerquelle auszuschliessen, wurden die Versuche, deren Resultate die Tabelle 3 wiedergiebt, im Vakuum ausgeführt. In Fig. 4 ist der hierzu verwen-

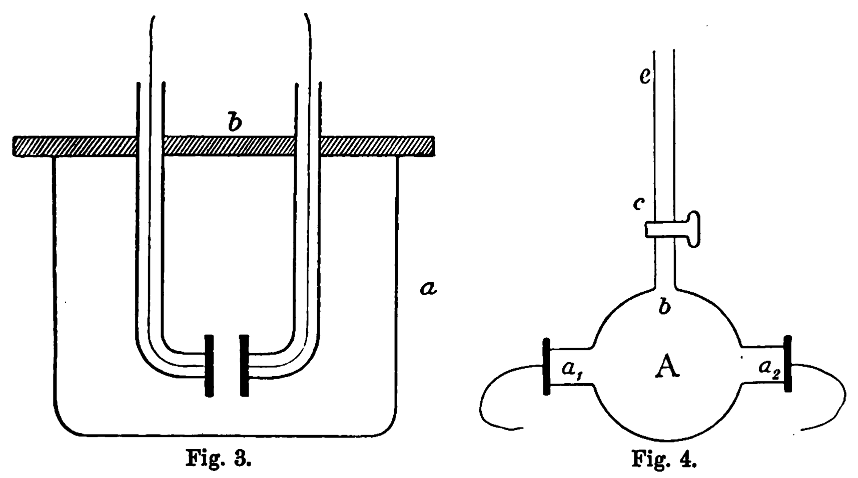


Fig. 3. Fig. 4.

dete einfache Apparat in $^1/_2$ natürlicher Grösse dargestellt. Das kugelförmige Glasgefäss A besitzt drei Ansätze. a_1 und a_2 sind 1·5 cm weite und 2 cm lange Glasröhren. Die äusseren Ränder wurden gut abgeschliffen und auf diese die Elektroden mit Siegellack luftdicht aufgekittet. Der Ansatz b besteht aus einer langen Röhre von 0·5 cm Durchmesser, in die bei c ein gut eingeschliffener Glashahn eingesetzt ist. Nachdem das Gefäss mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt war, wurde bei e der Schlauch einer gut saugenden Wasserstrahlluftpumpe angesetzt und nun bis zu möglichster Verdünnung ausgepumpt. Um die letzten Spuren gelöster Gase zu vertreiben, wurde während des Auspumpens die Flüssigkeit durch schwaches Erwärmen zum Sieden gebracht. In diesem Apparat hielten sich die Lösungen Tage lang, ohne wesentliche Änderung in der Konzentration zu zeigen.

Die in der letzten Kolumne der Tabellen unter $I_{\text{ber.}}$ verzeichneten Werte sind in folgender Weise erhalten worden. Auf Seite 58 waren für die theoretische Berechnung des Reststromes folgende Formeln abgeleitet worden:

$$I = \frac{E - E'}{W}. \tag{1}$$

$$E' = 0{\cdot}058 \log \frac{c_2}{c_1}. \tag{2}$$

$$I = a(c_2 - c_1). \tag{3}$$

$$c_1 + c_2 = 2c. \tag{4}$$

Die Berechnung von I aus diesen Formeln gestaltet sich recht kompliziert, da infolge des Logarithmus in Gleichung (2) transcendente Ausdrücke auftreten. Bedeutend einfacher lässt sich die Berechnung folgendermassen ausführen. Machen wir die Annahme, dass polarisierende Kraft und Gegenkraft gleich seien, was mit grosser Annäherung auch wirklich der Fall ist, so können wir statt der Gleichung (2) schreiben:

$$E = 0{\cdot}058 \log \frac{c_2}{c_1}. \tag{2a}$$

Dann folgt:

$$\frac{c_2}{c_1} = 10^{\frac{E}{0.058}}.$$

Durch Substitution dieses Wertes in Gleichung (4) ergiebt sich:

$$c_1 = \frac{2c}{1 + 10^{\frac{E}{0.058}}}; \qquad c_2 = \frac{2c.10^{\frac{E}{0.058}}}{1 + 10^{\frac{E}{0.058}}}.$$

Diese Werte setzt man in Gleichung (3) ein und erhält:

$$I = a.2c\left(\frac{10^{\frac{E}{0.058}} - 1}{10^{\frac{E}{0.058}} + 1}\right). \tag{5}$$

Die Konstante a berechnet sich aus der Gleichung:

$$a = \frac{0{\cdot}0475.10^6.u.q}{\varepsilon.l}.$$

u, die Beweglichkeit des Ag-Ions, ist von W. Nernst und M. Löb[1]) bestimmt zu 52.10^{-7} für 18°, bei welcher Temperatur sämtliche Versuche angestellt wurden. ε, das elektrochemische Äquivalent des Silbers, ist gleich $0{\cdot}0118.q$ und l, Querschnitt und Länge der Strombahn, sind bei der Versuchsanordnung, nach der die Zahlen der Tabellen 1 und 2 gewonnen sind, d. h. bei Anwendung eines cylinderförmigen Gefässes, durch direkte Messung des Durchmessers der Elektroden und ihrer Entfernung von einander zu bestimmen, da hier Strom- und Diffusionslinien als gerade parallele Linien anzusehen sind. Diese Annahme ist nicht mehr statthaft bei Anwendung der durch die Figg. 3 und 4 veranschaulichten Versuchsanordnungen, nach denen sämtliche übrige Messungen ausgeführt wurden. Hier ist eine direkte Messung der Dimensionen der Strombahn nicht möglich; die Formel für a wurde deshalb in folgender Weise abgeändert.

---

[1]) Diese Zeitschr. 2, 948 (1888).



Ist W der spezifische Widerstand der zu untersuchenden Flüssigkeit und W' der nach der Kohlrauschschen Brückenmethode gemessene Widerstand der Zelle, ferner l der Abstand und q der Querschnitt der Elektroden, so ist

$$W' = \frac{W.l}{q}.$$

Daraus folgt:

$$\frac{q}{l} = \frac{W}{W'} = k,$$

worin also k die Widerstandskapazität des elektrolytischen Troges bedeutet. Setzt man dies in die Formel für a ein, so ergiebt sich:

$$a = \frac{0{\cdot}0475.10^{-6}.u}{\varepsilon} \cdot k,$$

welcher Ausdruck für beliebige Elektroden gilt. Führt man noch für u und ε die Zahlenwerte ein, so wird

$$a = 21{\cdot}67\,k$$

und demnach:

$$I = 21{\cdot}67\,k\,.\,2c \left\{ \frac{10^{\frac{E}{0.058}} - 1}{10^{\frac{E}{0.058}} + 1} \right\}.$$

Tabelle 1.

$c = 0{\cdot}0000001$ g-Mol pro cm³; $l = 0{\cdot}5$ cm; $q = 0{\cdot}95$ cm².

E	$I_{beob.}$	$I_{ber.}$
0·035	4·7 .10−7	4·94 .10−7
0·068	8·0 „	7·275 „
0·088	3·96 „	7·750 „
0·091	11·3 „	7·76 „
0·138	7·4 „	8·167 „

Tabelle 2.

$c = 0{\cdot}00000017$; $l = 1{\cdot}8$ cm; $q = 0{\cdot}95$ cm².

(0·0151	8·55.10−7	10·35.10−7)
(0·0569	17·21 „	34·04 „)
(0·0593	20·40 „	34·52 „)
0·0878	36·85 „	36·68 „
(0·1148	47·77 „	38·08 „)
(0·1160	77·60 „	38·24 „)

Tabelle 3.

$c = 0{\cdot}0000008584$; $k = 0{\cdot}6538$.

0·0149	6·602.10−6	5·645.10−6
0·0303	9·73 „	10·31 „
0·0873	11·81 „	18·40 „
0·1419	21·406 „	19·49 „
0·1936	28·842 „	19·50 „

Tabelle 4.

$c = 0{\cdot}000000648.$
$k = 0{\cdot}259.$

E	$I_{beob.}$	$I_{ber.}$
(0·0110	2·06 .10−7	15·63 .10−7)
(0·0147	4·14 „	20·65 „)
(0·0368	8·94 „	45·33 „)
(0·0543	30·273 „	57·63 „)
(0·0665	44·16 „	62·99 „)
0·0795	51·60 „	66·79 „
0·0836	68·80 „	67·86 „
0·0931	61·41 „	69·17 „
0·1047	75·68 „	70·22 „
(0·1160	82·80 „	71·27 „)
(0·1250	102·81 „	71·72 „)
(0·1435	123·84 „	72·73 „)

Tabelle 5.

$c = 0{\cdot}00000004292.$
$k = 0{\cdot}259$

E	$I_{beob.}$	$I_{ber.}$
0·0236	2·8 .10−7	2·425.10−7
0·0447	5·402 „	3·258 „
0·0588	2·95 „	3·777 „
0·1030	3·247 „	4·438 „
0·1310	4·425 „	4·539 „
(0·1725	6·342 „	4·588 „)
(0·1968	7·08 „	4·590 „)
(0·2114	11·305 „	4·590 „)

Tabelle 6.

$c = 0{\cdot}00000015.$
$k = 0{\cdot}259.$

E	$I_{beob.}$	$I_{ber.}$
(0·0063	1·317.10−7	2·07 .10−7)
0·0183	3·292 „	5·836 „
0·0299	6·584 „	8·91 „
0·0579	15·430 „	14·31 „
(0·1158	19·80 „	16·8 „)

Tabelle 7.

$c = 0{\cdot}0000003239.$
$k = 0{\cdot}259.$

E	$I_{beob.}$	$I_{ber.}$
(0·00598	0·329.10−7	4·312.10−7)
(0·01396	0·658 „	9·800 „)
(0·0239	7·230 „	19·33 „)
(0·0450	13·92 „	25·92 „)
0·0598	21·05 „	29·16 „
0·0707	26·32 „	32·21 „
0·0800	27·96 „	33·45 „
0·0863	26·33 „	33·96 „
0·0874	28·29 „	34·16 „
0·0892	26·61 „	34·31 „
(0·0967	59·22 „	34·83 „)

Wie man sieht, besteht zwischen den beobachteten und den durch Rechnung gefundenen Werten der Stromintensität nur in einem verhältnismässig kleinen Gebiet annähernde Übereinstimmung. Die Abweichungen, die bei sehr kleinen elektromotorischen Kräften und bei solchen über ca. 0·1 Volt auftreten, sind so gross, dass sie sich unmöglich auf Versuchsfehler zurückführen lassen. Ehe ich auf diesen Punkt näher eingehe, will ich die Resultate der Untersuchung eines zweiten Falles mitteilen, da bei diesem wegen der geringeren experimentellen Schwierigkeiten die Erscheinungen noch schärfer zu beobachten waren.

b. Es war vorauszusehen, dass für die Prüfung der Theorie des Reststromes besonders der Fall der Elektrolyse von Quecksilbersalzen zwischen Quecksilberelektroden geeignet sein musste. Einmal ist es hier möglich wegen der grossen Reinheit des Materials Elektroden von vorzüglicher Konstanz zu erhalten. Andererseits sind die wässerigen Lösungen von Quecksilbersalzen bedeutend weniger empfindlich als z. B. die von Silbersalzen gegen äussere Einflüsse, vor allem gegen Belichtung und gegen Einwirkung organischer Substanzen. Die Anordnung der Elektroden ist aus nebenstehender Fig. 5 ersichtlich.

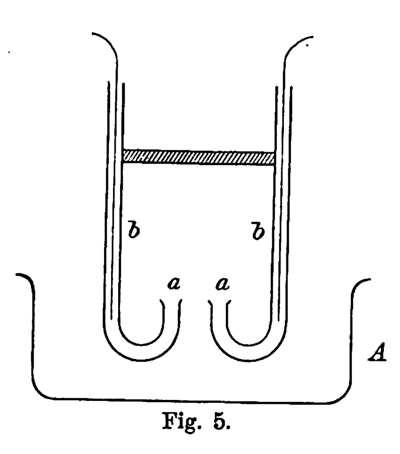


Fig. 5.

Die kurzen Enden *a* der Glasröhren *b* waren gut abgeschliffen und befanden sich in einem gegenseitigen Abstand von ca. 2 cm. Das Quecksilber wurde möglichst sorgfältig gereinigt durch wiederholtes Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure, der einige Tropfen Kaliumbichromat zugesetzt waren. Nach der von Röntgen[1]) angegebenen Methode, die auf dem Prinzip des Überlaufens beruht, kann man an den kurzen Schenkeln Quecksilberoberflächen von äusserster Reinheit erhalten. Die Zuführungsdrähte wurden aus Eisen hergestellt, weil dies von Quecksilber so gut wie gar nicht angegriffen wird. Das niedrige Becherglas *A* hatte ca. 300 ccm Inhalt. Die Widerstandskapazität des Systems wurde bestimmt zu 1·021. Eine mit grosser Genauigkeit analysierte Lösung von Merkuronitrat überliess mir gütigst Herr Ogg.

Was die Berechnung der Konstanten *a* anbetrifft, die durch die Gleichung:

$$a = \frac{0{\cdot}0475.10^{-6}.u}{\varepsilon} \cdot k$$

[1]) Wied. Ann. 46, 152 (1892).

gegeben war, so ist ε, das elektrochemische Äquivalent des Quecksilbers, gleich 0·0207, u, die Beweglichkeit des Hg-Ions, ist bisher nicht bestimmt worden. Ich setzte sie gleich der Beweglichkeit des Ag-Ions, was sicher ohne allzugrossen Fehler zulässig ist, da die Beweglichkeiten chemisch ähnlicher Metalle nur wenig voneinander verschieden sind. Es ergiebt sich demnach:

$$a = 11{\cdot}702\,.\,k.$$

Die Gleichung des Reststromes lautet also für Quecksilber

$$I = 11{\cdot}702\,.\,k\,.\,2c\left\{\frac{10^{\frac{E}{0.058}} - 1}{10^{\frac{E}{0.058}} + 1}\right\}.$$

Da die Versuche mit Silbersalzen bereits gezeigt hatten, dass zwischen den experimentell gefundenen und den berechneten Werten wenigstens in einem bestimmten Gebiet genügende Übereinstimmung besteht, so kam es mir bei den folgenden Versuchen weniger auf die Ermittlung der absoluten Werte der Stromintensitäten an, als auf eine genauere Kenntnis des Verlaufes der Funktion $I = f(E)$.

Es sind deshalb nur die in der Tabelle 8 verzeichneten Werte der Stromstärken aus der Konzentration berechnet. In den Tabellen 9—12 wurde stets umgekehrt aus einem beobachteten Werte von I und dem zugehörigen Werte der elektromotorischen Kraft die Konzentration berechnet und unter Zugrundelegung dieses Wertes die unter „$I_{\text{ber.}}$" aufgeführten Zahlen gewonnen.

Tabelle 8.

c = 0·000000624.

E	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$
(0·0165	23·5 .10−7	46·5 .10−7)
(0·0312	47·1 „	81·9 „)
(0·0629	88·2 „	126·4 „)
0·0936	119·9 „	139·5 „
0·1215	142·0 „	146·6 „
0·1560	148·4 „	148·5 „
0·1801	146·3 „	149·0 „

Tabelle 9.

c (ber. aus E = 0·2394 und I = 78·01.10−7) = 0·0000003267.

E	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$
(0·0170	19·09.10−7	25·36.10−7)
(0·0342	35·69 „	46·09 „)
(0·0513	49·80 „	60·01 „)
(0·0684	59·76 „	70·24 „)
0·0855	66·40 „	72·95 „
0·1026	73·87 „	75·42 „



E	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$
0·1197	74·70.10−7	76·69.10−7
0·1368	76·36 „	77·34 „
0·1539	78·02 „	77·67 „
0·1710	78·02 „	77·84 „
0·2042	78·01 „	77·97 „
0·2394	78·01 „	78·01 „
0·2736	78·00 „	„
0·3420	78·03 „	„
(0·4104	81·34 „	„)
(0·5030	87·15 „	„)
(0·6010	103·75 „	„)
(0·6971	141·11 „	„)

Vergleicht man in den bisher angegebenen Versuchsreihen 1—9 die beobachteten Zahlen mit den berechneten, so bemerkt man, wie schon erwähnt, dass durchgehend nur in einem bestimmten Gebiet gute Übereinstimmung besteht. Bei sehr kleinen elektromotorischen Kräften bleiben die beobachteten Stromstärken ganz bedeutend hinter den berechneten zurück, bei relativ grossen elektromotorischen Kräften tritt

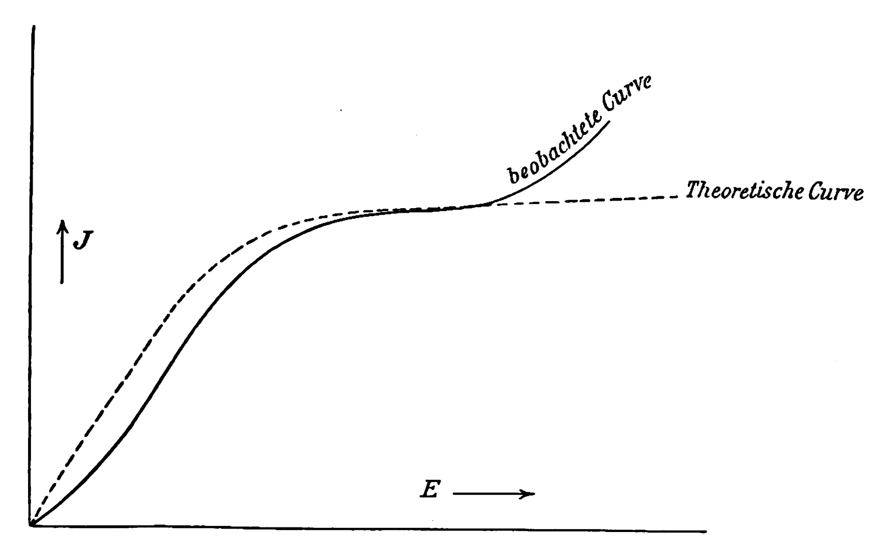


Fig. 6.

das Umgekehrte ein. Wenn auch diese Abweichungen in ziemlich weiten Grenzen sich bewegten, so traten sie doch so regelmässig auf, dass sie unzweifelhaft durch konstante Fehlerquellen hervorgerufen sein mussten. Fig. 6 lässt erkennen, in welcher Weise sich die experimentell gefundenen Kurven $I = f(E)$ von den durch die Theorie geforderten unterscheiden.

Es ist mir nicht gelungen, die ausserordentlich grossen Abweichungen im unteren Teile der Kurve theoretisch zu erklären, trotzdem es möglich war, sie zu beseitigen. Bei allen bisher beschriebenen Versuchen wurde mit neutralen Lösungen operiert. Es stellte sich nun heraus, dass der Verlauf des Reststroms auch bei Anwendung sehr kleiner elektromotorischer Kräfte sofort den Forderungen der Theorie entsprach, sobald die verwendete Lösung schwach sauer oder schwach alkalisch gemacht wurde. Eine ausreichende theoretische Deutung dieses Verhaltens kann ich, wie bereits gesagt, nicht beibringen. Sehr wahrscheinlich ist eine Zersetzung des Wassers in Säure und Alkali die Ursache einer Polarisation, welche die Gegenkraft der Konzentrationskette verstärkt und die Intensität des Reststromes dadurch herunterdrückt. Nach dieser Annahme ist es erklärlich, dass Zusatz von Alkali oder Säure, die ja beide hierfür als Depolarisatoren wirken, das normale Verhalten wieder herstellen.

Wodurch erklärt sich nun das plötzliche Ansteigen des Stromes bei höheren elektromotorischen Kräften? Durch die Elektrolyse war eine Konzentrationsänderung der Metallionen an den Elektroden in der Weise hervorgerufen, dass an der Anode Konzentrationszunahme, an der Kathode entsprechende Abnahme stattfand. So lange diese Konzentrationsänderungen der Metallionen die einzigen im Elektrolyten sich abspielenden Vorgänge sind, kann die Intensität des Reststromes natürlich nur von ihnen abhängen und muss demgemäss der oben entwickelten Theorie gehorchen. Bei einem bestimmten Wert der elektromotorischen Kraft wird jedoch die Abnahme der Metallionen an der Kathode so weit vorgeschritten sein, dass neben den Metallionen auch Wasserstoff zur Abscheidung gelangt; der Verlauf des Reststromes ist dann natürlich nicht mehr durch die abgeleiteten Gleichungen gegeben.

Je geringer die Konzentration der H-Ionen in der Lösung ist, um so länger wird offenbar der Reststrom im Sinne unserer Theorie verlaufen. In alkalischer Lösung wird mithin die Zersetzung erst bei höherer elektromotorischer Kraft stattfinden, als in neutraler oder gar in saurer Lösung. Doch sind neben der Konzentration des Wasserstoffs sicher auch noch andere Faktoren, die von der Natur des Elektrodenmetalles abhängen, massgebend für den Eintritt der Zersetzung. Über die hier herrschenden Verhältnisse volle Klarheit zu erlangen, ist mir nicht gelungen. Es ist schwer verständlich, warum ceteris paribus bei Anwendung von Silberelektroden der Zersetzungspunkt um ca. 0·2 Volt niedriger liegt als bei Anwendung von Quecksilberelektroden, während

doch sonst diese beiden Metalle in chemischer und elektrischer Beziehung sehr grosse Ähnlichkeit besitzen.

Die Versuche, die durch die Tabellen 10—12 wiedergegeben werden, zeigen einmal, wie die bei den früheren Versuchen mit neutralen Lösungen beobachteten Abweichungen bei sehr kleinen elektromotorischen Kräften durch Zusatz von Alkali oder Säure beseitigt werden; sie lassen andererseits die Verschiebung des Zersetzungspunktes durch Vermehrung der OH-, resp. H-Ionen im Sinne der vorhergehenden Überlegungen erkennen. Die Versuche der Tabelle 10 waren mit einer Lösung von $AgNO_3$ angestellt, der ein Tropfen KOH zugesetzt wurde. Die Resultate entsprechen nach beiden Richtungen hin den Erwartungen. Die Stromintensität erreicht auch bei kleinen elektromotorischen Kräften die von der Theorie geforderten Werte. Der Zersetzungspunkt, der bei neutralen Silberlösungen, wie aus den ersten Tabellen ersichtlich ist, bei ca. 0·10 Volt lag, ist jetzt bis 0·17 Volt verschoben.

Tabelle 10.

$$c \left(\text{berechnet aus} \begin{Bmatrix} I = 8{\cdot}37.10^{-7} \\ E = 0{\cdot}1719 \end{Bmatrix}\right) = 0{\cdot}000000019.$$

E	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$
0·0284	4·03.10−7	4·16.10−7
0·0573	5·58 „	6·69 „
0·0859	7·28 „	7·70 „
0·1146	7·75 „	8·06 „
0·1420	8·53 „	8·17 „
0·1719	8·37 „	8·37 „
(0·1987	14·57 „	8·38 „)

In Tabelle 11 wurden zu 250 ccm einer $HgNO_3$-Lösung zwei Tropfen konzentrierter Salpetersäure hinzugefügt. Der Erfolg war, dass auch im Anfangsgebiet Beobachtung und Rechnung übereinstimmende Resultate lieferten. Der Zersetzungspunkt lag bei 0·3762 Volt, während weniger saure Lösung 0·410 ergeben hatte (s. Tab. 9). Noch stärker angesäuert (vier Tropfen) wurde die Lösung bei der Versuchsreihe 12. Hier findet die Zersetzung bei 0·3078 Volt statt.

Tabelle 11.

$$c \left(\text{berechnet aus} \begin{Bmatrix} I = 46{\cdot}48.10^{-7} \\ E = 0{\cdot}3078 \end{Bmatrix}\right) = 0{\cdot}0000001946.$$

E	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$
0·00342	3·154.10−7	3·054.10−7
0·0170	14·525 „	15·162 „
0·0342	27·39 „	27·508 „

E	$I_{beob.}$	$I_{ber.}$
0·0513	38·18 .10−7	35·79 .10−7
0·0684	42·33 „	40·82 „
0·0875	44·80 „	43·75 „
0·1026	46·48 „	45·00 „
0·1368	46·48 „	46·16 „
0·1770	46·49 „	46·37 „
0·2052	46·48 „	46·45 „
0·2394	46·48 „	46·48 „
0·2736	46·48 „	„
0·3078	46·48 „	„
0·3420	46·48 „	„
(0·3762	48·97 „	„)
(0·4104	62·25 „	„)

Tabelle 12.

c (berechnet aus $\begin{cases} E = 0{\cdot}2052 \\ I = 36{\cdot}52.10^{-7} \end{cases}$) = 0·000000168.

0·00342	2·65 .10−7	2·40 .10−7
0·0102	7·47 „	7·29 „
0·0171	12·86 „	11·93 „
0·0342	21·58 „	21·54 „
0·0513	29·05 „	28·07 „
0·0684	31·54 „	31·97 „
0·0875	34·86 „	34·31 „
0·1026	35·27 „	35·28 „
0·1368	35·69 „	36·17 „
0·1710	37·26 „	36·41 „
0·2052	36·51 „	36·52 „
0·2394	36·53 „	„
0·2736	36·50 „	„
(0·3078	39·42 „	„)
(0·3420	43·10 „	„)

c. Schliesslich wurde noch der Verlauf des Reststromes bei Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen zwischen Kupferelektroden untersucht. Welche Schwierigkeit das Arbeiten mit Kupfersulfatlösungen bietet, hat in neuester Zeit Professor Förster[1]) in seinen Untersuchungen „Über das Kupfervoltameter“ eingehend erörtert. Der Sauerstoff nämlich, welcher in dem Elektrolyten gelöst ist oder aus der Luft in denselben hineindiffundiert, wirkt in solchem Grade depolarisierend, dass selbst in sehr verdünnten Kupfersulfatlösungen unter Anwendung sehr kleiner elektromotorischer Kräfte eine merkbare Polarisation überhaupt nicht auftrat. Arbeitet man mit wiederholt ausgekochter Lösung im Vakuum, so trat wohl Polarisation ein; doch waren die erhaltenen Werte der Stromintensität so schwankend, dass man an ihnen eine Prüfung der Theorie nicht vornehmen konnte.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 3, 479 (1897).

Das früher erwähnte Mittel zur Erhöhung der Zersetzungsspannung, Anwendung von alkalischer Lösung statt der neutralen, leistete auch hier gute Dienste. Mit Kalilauge wurde das Kupfer aus der Kupfersulfatlösung als Kuprihydroxyd gefällt, der Niederschlag auf dem Filter mit Kaliumnitratlösung, der wenige Tropfen Kalilauge zugesetzt waren, ausgewaschen. Das schwach alkalisch reagierende Filtrat musste *Cu*-Ionen in äusserst kleiner Konzentration enthalten, da die an und für sich schon sehr geringe Löslichkeit des Kupferhydroxydes durch den Überschuss an *OH*-Ionen noch ganz bedeutend heruntergedrückt ist. Die Lösung wurde längere Zeit gekocht und in dem oben beschriebenen Apparate (s. Fig. 4) im Vakuum zwischen *Cu*-Elektroden elektrolysiert. Die Intensität des Reststromes lässt sich allerdings in diesem Falle nicht in absolutem Masse berechnen, da einerseits die Löslichkeit des Kupferhydroxyds, soviel mir bekannt ist, bisher nicht bestimmt worden ist, andererseits kaum mit Sicherheit gesagt werden kann, ob in dieser äusserst verdünnten alkalischen Lösung das Kupfer in Form von Kupri- oder Kuproionen enthalten ist. Doch war es immerhin von Interesse, die Funktion $I = f(E)$ zu untersuchen. In Tabelle 13 sind die Resultate der Versuche wiedergegeben.

Tabelle 13.

E	I
0·0513	9·02 .10−7
0·0684	11·32 „
0·0875	14·35 „
0·1026	16·81 „
0·1197	18·45 „
0·1368	20·09 „
0·1539	20·91 „
0·1710	21·73 „
0·1827	22·14 „
0·1944	22·24 „
0·2106	22·14 „
0·2268	22·55 „
0·2592	22·14 „
0·2916	19·68 „
0·3240	19·27 „
0·3564	23·46 „
0·3888	24·20 „

Wie man sieht, ist der Verlauf der Funktion $I = f(E)$ den Forderungen der Theorie entsprechend.

d. Versuche mit Bleisalzlösungen zwischen Bleielektroden verliefen völlig resultatlos, da hier die schon bei Untersuchung des Kupfers auftretenden Störungen sich noch erheblich steigern und eine Prüfung der

Theorie unmöglich machten. Abgesehen von dem Einfluss des Luftsauerstoffs, der sich ja schliesslich wohl durch geeignete Vorkehrungen auf ein Minimum reduzieren liesse, ist es mir nicht gelungen, Bleielektroden von nur einiger Konstanz herzustellen. Die von der Ungleichheit der Elektroden herrührenden Ströme überwogen oft die theoretisch berechnete Intensität des Reststromes.

Anwendungen.

a. Aus den obigen Tabellen, in denen die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie kaum etwas zu wünschen übrig lässt, kann man ein Resultat ableiten, welches wohl allgemeineres Interesse beanspruchen darf. Es ist im höchsten Grade wahrscheinlich, dass jede Flüssigkeit neben der elektrolytischen Leitfähigkeit auch noch im stande ist, die Elektrizität, wenn auch in noch so geringem Grade, nach Art der Metalle fortzuleiten.

Die experimentelle Prüfung der Theorie des Reststromes giebt uns nun ein Mittel an die Hand, wenigstens eine obere Grenze für die metallische Leitfähigkeit der Elektrolyte zu bestimmen.

Wir können uns eine anschauliche Vorstellung von der zweifachen Leitfähigkeit eines Elektrolyten machen, wenn wir uns die Pole des elektrolytischen Troges verbunden denken durch einen metallischen Leiter von ausserordentlich grossem Widerstand. Nach den Gesetzen der Stromverzweigung wird dieser Nebenschluss eine Zunahme der Leitfähigkeit zur Folge haben. Der hierdurch bedingte Strom müsste sich also einfach dem aus den oben entwickelten Gleichungen berechneten Reststrom superponieren. Es muss ferner der Teil des Stromes, welcher auf die metallische Leitung zurückzuführen ist, im Gegensatz zum Reststrom unbedingt dem Ohmschen Gesetze gehorchen. Betrachten wir z. B. die Tabelle 11. Wären von der Stromintensität $46{\cdot}48.10^{-7}$ Ampère, welche zu einer elektromotorischen Kraft von 0·1026 Volt gehört, auch nur $0{\cdot}03.10^{-7}$ Ampère die Folge der metallischen Leitfähigkeit, so müsste zu der elektromotorischen Kraft 0·3420 Volt der Strom $I = 46{\cdot}48.10^{-7} + \frac{0{\cdot}3420}{0{\cdot}1026} \cdot 0{\cdot}03.10^{-7}$ Amp. $= 46{\cdot}58.10^{-7}$ Amp. gehören.

Man sieht aber, dass der Strom in den angegebenen Grenzen der elektromotorischen Kraft, entsprechend der Theorie des Reststromes, vollkommen konstant bleibt. Es ist also der auf die metallische Leitfähigkeit entfallende Teil des Stromes sicher kleiner als $3{\cdot}10^{-9}$ Ampère bei einer elektromotorischen Kraft von 0·1026 Volt. Das Maximum der metallischen Leitfähigkeit, bezogen auf $Hg = 1$, berechnet sich dann

nach dem Ohmschen Gesetz, wenn wir berücksichtigen, dass die Widerstandskapazität des benutzten Gefässes 1·021 betrug, zu

$$\frac{3 \cdot 10^{-9} \cdot 0.943 . 10^{-4}}{0 \cdot 1026 \cdot 1 \cdot 021} = 2 \cdot 7 . 10^{-12}.$$

Die spezifische elektrolytische Leitfähigkeit der untersuchten Flüssigkeit betrug $1 \cdot 11 . 10^{-7}$, ebenfalls bezogen auf $Hg = 1$. Die metallische Leitfähigkeit ist also mindestens $2 \cdot 4 . 10^{-5}$mal schlechter als die elektrolytische.

b. Nachdem das Experiment gezeigt hatte, dass, wenn keine Störungen auftreten, zwischen den aus der Konzentration der Metallionen berechneten Werten des Reststromes und den beobachteten gute Übereinstimmung bestand, lag es nahe, nun umgekehrt aus der beobachteten Stromintensität die Konzentration der in der Lösung befindlichen Ionen des Elektrodenmetalles zu berechnen. So ergiebt sich ein Weg zur quantitativen Analyse sehr verdünnter Metallsalzlösungen. Um die Theorie auch von dieser Seite einer Prüfung zu unterziehen, bestimmte ich durch Messung des Reststromes die Konzentration einer gesättigten Chlorsilberlösung.

Das Chlorsilber wurde durch Chlorkalium aus einer Silbernitratlösung gefällt, auf dem Filter wiederholt ausgewaschen und dann mit einer 0·01-norm. Kaliumnitratlösung geschüttelt und filtriert. Die Untersuchung des Filtrates, das ich als eine an Chlorsilber gesättigte Lösung betrachtete, führte zu Werten, die ganz erheblich unter den von Kohlrausch und Rose[1]) aus der Leitfähigkeit berechneten Zahlen lagen.

Es liess sich dies kaum anders erklären, als dass nöch geringe Mengen von Chlorionen in der Lösung vorhanden wären, die natürlich die Löslichkeit des Chlorsilbers bedeutend herabdrücken mussten. Sehr sorgfältiges, während mehrerer Tage fortgesetztes Auswaschen besserte nicht viel. Die erhaltenen Werte der Konzentrationen zeigten einerseits unter einander grosse Abweichungen, andererseits blieben sie nach wie vor weit zurück hinter den Werten der erwähnten Autoren. Es schien also nicht möglich zu sein, die Lösung völlig chlorfrei zu machen. Vermutlich gingen stets während des Versuches aus der atmosphärischen Luft, vielleicht auch aus dem Glase, geringe Spuren von Chlornatrium in die Flüssigkeit über. Diese Fehlerquelle liess sich auf folgende Weise vermeiden: Ich setzte zu dem Elektrolyten Chlorionen in bekannter, sehr kleiner Konzentration hinzu. Wenn letztere auch an und für sich äusserst gering war, so konnten doch die ganz minimalen

[1]) Diese Zeitschr. 12, 234 (1893).

Spuren von zufällig in der Lösung befindlichem Chlor nunmehr völlig vernachlässigt werden. Wenn man jetzt aus der Intensität des Reststromes die Löslichkeit des Chlorsilbers in dieser mit Chlorionen versetzten Lösung berechnet hat, so lässt sich weiter aus der von Nernst[1]) entwickelten „Theorie der gegenseitigen Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen" leicht finden, wie gross die Löslichkeit des Chlorsilbers in reinem Wasser wäre.

Die Gleichung des Reststromes lautete für den Fall des Silbers:

$$I = 21{\cdot}668.k.2c.\left\{\frac{10^{\frac{E}{0.058}}-1}{10^{\frac{E}{0.058}}+1}\right\}.$$

Daraus findet man für die Konzentration der Silberionen:

$$c = \frac{I.\left(10^{\frac{E}{0.058}}+1\right)}{43{\cdot}336k.\left(10^{\frac{E}{0.058}}+1\right)}. \tag{1}$$

Die Konzentration der Silberionen berechnet sich andererseits nach Nernst zu

$$c = -\frac{x}{2\alpha} + \sqrt{c_0^2\left(\frac{\alpha_0}{\alpha}\right)^2 + \frac{x^2}{4\alpha^2}},$$

wenn x die Konzentration des zugesetzten Chlors, c_0 die Löslichkeit des Chlorsilbers in reinem Wasser bedeuten. α und α_0, die Dissociationsgrade der freien Ionen, können wir hier wegen der grossen Verdünnungen gleich 1 setzen und erhalten dann:

$$c = -\frac{x}{2} + \sqrt{c_0^2 + \frac{x^2}{4}}. \tag{2}$$

Subtraktion der Gleichung (2) von Gleichung (1) ergiebt:

$$\frac{I.\left(10^{\frac{E}{0.058}}+1\right)}{43{\cdot}336k.\left(10^{\frac{E}{0.058}}-1\right)} = -\frac{x}{2} + \sqrt{c_0^2 + \frac{x^2}{4}}$$

$$c_0 = \sqrt{\frac{I.\left(10^{\frac{E}{0.058}}+1\right)}{43{\cdot}336k.\left(10^{\frac{E}{0.058}}-1\right)}\cdot\left\{\frac{I.\left(10^{\frac{E}{0.058}}+1\right)}{43{\cdot}336k.\left(10^{\frac{E}{0.058}}-1\right)}+x\right\}}. \tag{3}$$

Diese Gleichung gestattet die Berechnung der Löslichkeit des Chlorsilbers aus dem Reststrom, der polarisierenden Kraft und der Menge der zugesetzten Chlorionen.

[1]) Diese Zeitschr. 4, 372 (1889).



k, die Widerstandskapazität des Gefässes, in dem sich die Lösung befand, betrug 6·28. Die Chlorionen wurden in Gestalt von Chlorkalium zugesetzt und zwar betrug die Konzentration 0·0001 g-Mol. per Liter. Es wurde elektrolysiert mit einer elektromotorischen Kraft $E = 0{\cdot}1063$ Volt. Als Mittel von verschiedenen Beobachtungen, die übrigens wenig voneinander abwichen, ergab sich eine Stromintensität von $1{\cdot}74 . 10^{-7}$ Amp. Setzt man diese Werte in die Gleichung (3) ein, so berechnet sich c_0, die Löslichkeit des Chlorsilbers in reinem Wasser, zu $81{\cdot}40 . 10^{-7}$ g-Mol. pro Liter, während Kohlrausch und Rose aus der Leitfähigkeit $118 . 10^{-7}$ fanden. Die Übereinstimmung ist zwar keine besonders gute, doch kann sie immerhin befriedigen, wenn man die grossen experimentellen Schwierigkeiten bedenkt, die das Arbeiten mit so ausserordentlich verdünnten Silberlösungen bietet.

c. Die Proportionalität zwischen Stromintensität und Konzentration der Metallionen führte zu einer weiteren praktischen Verwendung der Theorie des Reststromes. Aus der oben abgeleiteten Formel:

$$I = 2ac\left\{\frac{10^{\frac{E-IW}{0.058}} - 1}{10^{\frac{E-IW}{0.058}} + 1}\right\}$$

folgt, dass ein Strom erst dann durch einen Elektrolyten fliessen kann, wenn sich in der Lösung Ionen des Elektrodenmetalles befinden, vorausgesetzt natürlich, dass die angewandte elektromotorische Kraft unterhalb der Zersetzungsspannung des betreffenden Elektrolyten liegt. So wird z. B. Chlorkalium zwischen Silberelektroden für den Strom fast unpassierbar sein.

Setzt man jetzt Silbernitrat hinzu, so wird die Stromintensität gleich Null bleiben, so lange sich die Reaktion abspielt:

$$AgNO_3 + KCl = AgCl + KNO_3,$$

wenn man die geringe Menge Ag-Ionen, die durch die Löslichkeit des Chlorsilbers in die Lösung gelangen, und den hierdurch bedingten ausserordentlich kleinen Strom vernachlässigt. Von dem Augenblick an, wo alle Cl-Ionen sich mit Silber zu Chlorsilber verbunden haben, wird ein weiterer Zusatz von $AgNO_3$ ein rapides Ansteigen der Stromintensität bewirken. Es ist ersichtlich, dass hier ein Mittel zur Titration gegeben ist, das sich durch die Einfachheit und Bequemlichkeit seiner Handhabung auszeichnet, und das vor allem den Vorzug besitzt, dass es sich auch in Fällen verwenden lässt, wo die bisherigen Methoden der Titrieranalyse versagten [1]).

[1]) Der Gedanke, die Abhängigkeit elektrischer Grössen von der Konzentration in Lösung befindlicher Ionen zur Titration zu verwenden, liegt auch der Me-



Im folgenden sei ein Beispiel gegeben für eine Titration nach der „Reststrommethode". Es soll die Konzentration einer $AgNO_3$-Lösung bestimmt werden. Die Versuchsanordnung ist ausserordentlich einfach. In einem Stromkreis befindet sich der elektrolytische Trog, ein Galvanometer und eine elektromotorische Kraft von etwa 0·1 Volt. In dem Trog befindet sich eine Lösung von Chlorkalium, deren Konzentration bekannt ist; als Elektroden dienen Silberbleche. Aus einer Bürette lässt man tropfenweise Silbernitrat in die Zelle fliessen, rührt nach jedem Tropfen um und beobachtet den Ausschlag des Galvanometers. Die Nadel wird sich nur wenig aus ihrer Ruhelage entfernen, so lange das zugesetzte Silber Chlor in der Lösung vorfindet und sich als Chlorsilber ausscheidet. Ein plötzliches sprungweises Anwachsen des Ausschlages zeigt an, dass die Titration beendigt ist. Die beiden folgenden Tabellen geben die Resultate zweier Bestimmungen wieder. Um die Genauigkeit der Methode kontrollieren zu können, wurden Lösungen von bekanntem Gehalt analysiert.

1. In der Bürette: 0·1034-norm. $AgNO_3$.
In dem elektrolytischen Trog: 20 ccm 0·1-norm. KCl.

Zugesetzte Menge $AgNO_3$ in ccm	Ausschlag des Galvanometers
5	6·4
10	10·6
15	10·6
16	15·4
17	16·0
18	16·5
19	12·0
19·4	18·5
19·5	20
19·6	29·5
19·7	Aus der Skala

Es hatten sich also umgesetzt:

19·6 ccm $AgNO_3$ mit 20 ccm KCl.

Daraus berechnet sich die Konzentratien des $AgNO_3$ zu 0.10204-norm.

thode von Behrend (Diese Zeitschrift 11, 466. 1893) zu Grunde, welcher die sprungweise Änderung der elektromotorischen Kraft einer Konzentrationskette als Indikator für den Endpunkt der Titration benutzte. Doch sind die experimentellen Schwierigkeiten dieser Methode so erhebliche, dass sie sich zur praktischen Verwendung wohl kaum eignen dürfte.



II. In der Bürette: 0·070681-norm. $AgNO_3$.

In dem elektrolytischen Trog: 4 ccm 0·1-norm. KCl.

Zugesetzt: $AgNO_3$	Ausschlag
0 ccm	15
3	14
5	16
5·2	17
5·4	18
5·5	15
5·6	21
5·65	42
5·67	Aus der Skala

5·65 ccm $AgNO_3$ entsprechen also 4 ccm KCl. Daraus berechnet sich die Konzentration des $AgNO_3$ zu 0·70796-norm.

Der Endpunkt der Titration ist also bis auf einige $^1/_{100}$ ccm scharf.

Auf einen prinzipiellen Vorteil, den die galvanometrische Titriermethode vor den Indikatormethoden hat, sei noch kurz hingewiesen. Während bisher ein Übertitrieren stets mit Unbequemlichkeiten verknüpft war, ist es hier sogar von Vorteil. Aus dem Ausschlag des Galvanometers kann man ja in jedem Augenblick die Konzentration der Silberionen berechnen. Man ist also im stande, durch Interpolation mit grosser Sicherheit den Punkt, in welchem die Lösung an Chlorsilber gesättigt ist, d. h. den wahren Endpunkt der Titration, zu finden.

Die weitere Ausarbeitung dieser Methode, die offenbar einer ausserordentlichen Genauigkeit fähig werden kann, soll den Gegenstand einer späteren Abhandlung bilden. Hier kam es nur darauf an, das Prinzip zu erläutern. Von Wichtigkeit wird das Titrieren mittelst Beobachtung des Reststromes vielleicht für die Bestimmung des Quecksilbers sein (durch Fällen mit $NaCl$ als Kalomel), die bisher wohl kaum auf massanalytischem Wege auszuführen war.

Zusammenfassung der Resultate.

Die Untersuchung hat ergeben, dass sich die Intensität des Reststromes, den man bei polarisierten Elektroden beobachtet, berechnen lässt aus der Konzentration der Ionen des Elektrodenmetalles in der Flüssigkeit, dem Diffusionskoëffizienten und der polarisierenden Kraft. Die Theorie konnte experimentell bestätigt werden durch Elektrolyse sehr verdünnter Silber- und Quecksilbersalze zwischen Silber-, bezw. Quecksilberelektroden. Bei Versuchen mit Kupfer- und Bleisalzlösungen

traten sekundäre Störungen auf, welche eine exakte Prüfung der Theorie unmöglich machten.

Auf Grund der Theorie des Reststromes ergaben sich Methoden zur Löslichkeitsbestimmung sowie zur Titrieranalyse von Metallsalzlösungen.

Vorstehende Untersuchung wurde im Sommersemester 1896 und Wintersemester 1896/97 im Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Nernst ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle herzlichsten Dank zu sagen für das unermüdliche Wohlwollen, durch welches er meine Arbeit gefördert hat, ist mir ein tiefgefühltes Bedürfnis.

Die Molekularrefraktion und Dispersion äusserst verdünnter Salzlösungen unter Berücksichtigung der Dissociation.

Von

D. Dijken[1]).

(Mit 3 Figuren im Text.)

Erstes Kapitel.

I. Einleitung.

Für eine genaue Bestimmung kleiner Brechungsdifferenzen zweier Flüssigkeiten, und also auch verdünnter Lösungen und deren Lösungsmittel, eignet sich besonders die Interferentialmethode. Sie ist denn auch in den letzten Jahren mehrmals benutzt worden zur Auffindung physikalischer Eigenschaften von Flüssigkeiten. So z. B. bestimmten Jamin, Marcart, Quincke und Zehnder den Brechungsexponenten von Wasser bei verschiedener Temperatur und verschiedenem Druck. Da diese langsam und kontinuierlich geändert werden konnten, war es leicht, die Zahl der Interferenzstreifen, welche am Fadenkreuze vorübergingen, zu bestimmen. Wo es sich aber nicht um dergleichen kontinuierliche Zustandsänderungen der Stoffe handelt, muss man notwendig den im weissen Lichte entstehenden achromatischen Streifen benutzen, wie dies zum ersten Male von Siertsema[2]), später auch von Hallwachs[3]) geschehen ist. Eine Änderung des Gangunterschiedes wegen Dispersionsungleichheiten der Flüssigkeiten aber hat eine Verschiebung des achromatischen Streifens im Streifensysteme zur Folge, welche durch ziemlich langwierige Hilfsmessungen bestimmt werden muss.

Borgesius[4]) konstruierte daher einen kleinen Apparat, welcher diese Hilfsmessungen überflüssig macht und also wiederum durch einfache

---

[1]) Dissertation Groningen 1897.

[2]) De Jaminsche Interferentialrefraktor. Dissert. 1890. (Beibl. 14, S. 801).

[3]) Wied. Ann. 47, 380 (1892).

[4]) Wied. Ann. 54, 221 (1895).

Zählung der Streifen, welche am Fadenkreuze vorübergehen, Brechungsexponenten bestimmen lässt und das zwar mit einer Genauigkeit von zwei Einheiten der 6ten Dezimale. Zugleich bietet dieses Instrument den Vorteil, dass ausser den Brechungsexponenten auch die Dispersion verdünnter Salzlösungen leicht bestimmt werden kann; weiter können diese Messungen mit ganz kleinen Mengen der Lösungen gemacht werden, was aus mehreren Gründen zu empfehlen ist.

Borgesius untersuchte mit seinem Refraktometer die Chloride, Bromide, Nitrate und Sulfate der Metalle *K*, *Na*, *Ba*, *Sr* und *Li* und kam im Grossen und Ganzen zu denselben Resultaten wie Wegner und Bender, d. h. er fand konstante Differenzen der Atomrefraktionen der Metalle, bez. der Molekularrefraktionen der Säureradikale beim Vergleich von Lösungen, welche äquivalente Mengen dieser Salze enthalten. Für *K*- und *Na*-Verbindungen fand er diese konstanten Differenzen beinahe gleich Null, was im Widerspruche steht mit den Resultaten Wegners, aber im Einklange ist mit denen Benders, und allein für *K*- und *Na*-Salze vom Typus *M'Cl* auch mit denen Doumers und Walters.

Für *Li*-Salze fand er, gleich Walter, grosse Abweichungen.

Für die Dispersion erhielt Borgesius keine solche regelmässige Beziehung wie für das Brechungsvermögen. Eine auffallend starke Dispersion zeigten die Nitrate und Bromide, eine schwache die Sulfate.

Die Genauigkeit der Dispersionsbestimmung nach seiner Methode hat er nicht untersucht.

Hiermit sind in der Hauptsache die bisherigen Resultate über Lichtbrechung und chemische Zusammensetzung verzeichnet. Nicht weniger interessant aber ist der Zusammenhang zwischen Molekularrefraktion und Konzentration.

Hierüber machte Hallwachs[1]) in den letzten Jahren mehrere Beobachtungen. Zur Bestimmung der Brechungsdifferenzen benutzte er ausser einer Interferential- auch eine von ihm beschriebene Differentialmethode mit streifender Incidenz. Diese Methode gestattet mit grosser Genauigkeit Brechungsdifferenzen zu bestimmen von Lösungsmitteln und Lösungen erheblicher Stärke einerseits, von denjenigen Verdünnungen, welche sich unmittelbar an die mit der Interferentialmethode zu bestimmenden anschliessen, andererseits. Allein für die äussersten Verdünnungen ist sie weniger geeignet.

Hallwachs' Bestimmungen hatten zum Hauptziel, zu ermitteln, ob

---

[1]) Wied. Ann. **47**, 380 (1892); **50**, 577 (1893); **53**, 1 (1894).



die beim Verdünnen wässriger Lösungen eintretenden Konstitutionsänderungen, welche sich im Gange des elektrischen Leitungsvermögens zeigen, auch auf die Lichtgeschwindigkeit in denselben einen direkten Einfluss ausüben.

Nennen wir

c die Konzentration = die Anzahl g des Salzes in 1 kg der Lösung;

n und n_0 die Brechungsexponenten, d und d_0 die Dichten } von Lösung und Wasser,

dann ist, beim Gebrauch der $\frac{n-1}{d}$-Formel, das spezifische Brechungsvermögen R des gelösten Salzes

$$R = \frac{n-1}{d}\frac{1000}{c} - \frac{n_0-1}{d_0}\frac{1000-c}{c},$$

$$R = \frac{1000(nd_0 - n_0 d)}{cdd_0} - \frac{1000(d_0-d)}{cdd_0} + \frac{n_0-1}{d_0},$$

$$R = \frac{1000(n-n_0)}{cd} + \frac{1000(d_0-d)n_0}{cdd_0} - \frac{1000(d_0-d)}{cdd_0} + \frac{n_0-1}{d_0}.$$

Oder auch wenn m = Äquivalentgewicht

$$cd = p \text{ und } n - n_0 = v,$$

$$mR = \frac{mv}{p}10^3 + (n_0-1)\left\{\frac{1000m(d_0-d)}{cdd_0} + \frac{m}{d_0}\right\}.$$

Das Molekularvolumen φ des gelösten Salzes berechnet sich, bei der Annahme, das Wasser habe beim Lösen keine Volumänderung erlitten, zu

$$\varphi = \frac{1000m}{cd} - \frac{(1000-c)m}{cd_0},$$

$$\varphi = \frac{1000m(d_0-d)}{cdd_0} + \frac{m}{d_0}.$$

Hierdurch ändert sich unsere Formel in

$$mR = \frac{mv}{p}10^3 + (n_0-1)\varphi$$

oder einfach in

$$mR = \frac{mv}{p}\cdot 10^3 + {}^1/_3\varphi,$$

von **Hallwachs** benutzt in der Form

$$RA = 1000v\Delta n + {}^1/_3\varphi.$$

Nach Untersuchung einiger Salzlösungen sehr verschiedener Konzentration findet **Hallwachs** in vielen Fällen eine beträchtliche Zu-

nahme der Grösse $v \Delta n$ mit wachsender Verdünnung, welche durch das besondere Verhalten der Dichte verdünnter Lösungen vollständig erklärt werden kann; er gelangt also zum Resultate, „dass die im Gange des elektrischen Leitungsvermögens ihren deutlichsten Ausdruck findenden konstitutiven Einflüsse (Dissociation) auf das Brechungsvermögen keinen erkennbaren Einfluss ausüben.“ Seine Behauptung[1]): „Denn einerseits sind die beobachteten Änderungen sehr klein, andererseits ist ja die Unveränderlichkeit des Brechungsvermögens auch sonst nur annäherungsweise vorhanden und zu erwarten,“ ist mir nicht klar.

Borgesius[2]) berechnet für einige Kochsalzlösungen die Molekularrefraktion mR, in deren Grösse er noch ein Anwachsen bei steigender Verdünnung annehmen zu müssen glaubt. Für andere Salze war er nicht im stande, die Berechnung auszuführen; soll aber R eine Konstante sein, so muss, weil φ mit der Verdünnung stets abnimmt, $\frac{mv}{p}$ zu gleicher Zeit zunehmen, was nach seinen Untersuchungen nicht der Fall zu sein scheint. Er findet ja in den Zahlen eben so oft eine Ab- als eine Zunahme, und sogar in denen für KCl bei $v = 16$ ein Maximum.

Den Zusammenhang zwischen Lichtbrechung und Konzentration einerseits, Lichtbrechung und chemischer Zusammensetzung andererseits zu erforschen, schien mir wünschenswert. Ich wählte das viele Vorteile bietende Molekularrefraktometer des Herrn Borgesius. Als ich damit beschäftigt war zu untersuchen, mit welcher Genauigkeit die Dispersion bestimmt werden kann, erschien eine Abhandlung von Hallwachs[3]), in welcher er Borgesius' Resultate bestreitet und bei seiner früheren Meinung beharrt.

2. Voruntersuchungen.

Das Prinzip des Refraktometers erhellt genügend aus der genauen Beschreibung und Abbildung[4]) des Herrn Borgesius. Bei diesen Voruntersuchungen war die Aufstellung der Apparate im Grossen und Ganzen dieselbe. Für unseren Zweck war es aber nicht nötig, die eine Hälfte der dicken Platte des Interferentialrefraktors mit einer dünnen, durchsichtigen Silberschicht zu bedecken, wie dies der Fall war bei Beobachtungen verdünnter Lösungen von Anilinfarben, wie ursprünglich Borgesius' Absicht war. Weiter stellten wir, da es ihm nicht möglich ge-

[1]) Wied. Ann. 53, 11. [2]) l. c. 243.
[3]) Wied. Ann. 55, 282 (1895).
[4]) l. c. Fig. 1—5, Tafel II.



wesen war, die Temperaturänderungen innerhalb enger Grenzen zu erhalten, die Instrumente in einem Zimmer gegen Norden auf; dadurch war die Temperatur während der Messungen einer Lösung bis auf 0·1° bis 0·2° konstant zu erhalten.

Zur Abhaltung von Ausstrahlung und Luftströmen umgab man das Refraktometer mit einer quadratischen Schachtel von dicker Pappe; ihr Boden war am Stativ befestigt. Die Bodenöffnung zum Durchlassen der beiden Strahlenbündel, war wieder geschlossen mit einer gleichen planparallelen Glasplatte wie diejenige, welche diente als Boden des Gefässes *b* (Fig. 1). Diese Platte beeinträchtigte durchaus nicht die Schärfe der Interferenzstreifen.

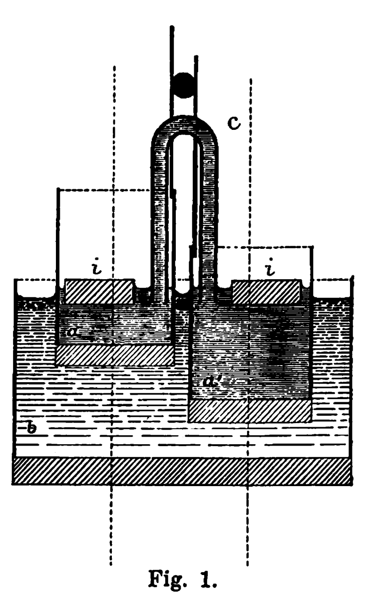


Fig. 1.

Damit man die Skala mit Nonius, woran die Verschiebung der Gefässe *a* abgelesen werden musste, beobachten konnte, war in eine der Seitenwände der Schachtel ein Glimmerfenster angebracht worden.

Das Diaphragma mit einer kleinen quadratförmigen Öffnung hinter der Linse des Kollimators wurde ersetzt durch ein Irisdiaphragma, weil die Grösse der Öffnung die Schärfe der Interferenzstreifen sehr beeinflusste. Diese waren denn auch sehr scharf, nachdem Vorkehrungen getroffen worden waren, damit die beiden Bündel vollkommen vertikal die Flüssigkeiten durchsetzten und alles erschütterungsfrei aufgestellt worden war.

Die Beleuchtung der Glasskala des Spektroskopes, welche zur Ermittelung der Wellenlänge diente, geschah durch das Licht einer elektrischen Glühlampe (2½ N.-K.), das wir behufs Diffusmachung zuvor durch ein Stückchen Milchglas hindurchgehen liessen.

Die Schwierigkeit, dass die Interferenzstreifen selten unbeweglich waren, wodurch zuweilen Beobachtungen verworfen werden mussten, bestand noch bei den Experimenten dieser Voruntersuchungen. Das Resultat hätte daher etwas genauer sein können. Diese unregelmässige Bewegung wurde verursacht durch die Nähe der Hand beim Knopf des Refraktometers. Ein kupferner Schirm, lose auf den Deckel der Schachtel gestellt, genügte, der Schwierigkeit gänzlich abzuhelfen.

Zur Beurteilung der Genauigkeit sowohl der Refraktions- als der Dispersionsbestimmung nach Borgesius' Methode wurden folgende Messungen gemacht und zwar in dieser Folge:

Zuerst wurde das Thermometer abgelesen, dann die Schraube des Refraktometers gedreht, bis die elektrische Klingel anzeigte, dass die zwei Gefässe ihren äussersten Stand (I) erreicht hatten. Nun wurde durch Drehung der Schraube zweimal auf die Mitte eines hellen Streifens eingestellt und jedesmal der Nonius abgelesen. Dann wurde zurückgedreht zum anderen äussersten Stande (II), wobei die am Fadenkreuz vorbeigehenden Streifen gezählt wurden und hier dreimal auf ein Maximum eingestellt und der Nonius abgelesen. Hiernach wurde wieder zum ersten Stand (I) zurückgedreht, zweimal der Nonius und wieder das Thermometer abgelesen. In letzterer Stellung wurde zur Dispersionsmessung ein Maximum auf den mit der *Na*-Linie korrespondierenden Skalenteil gebracht. Mittels der am Spektroskop befindlichen Schraube wurde dann das Fernrohr langsam gedreht, bis resp. drei im Rot, in der Nähe der *C*-Linie befindliche Maxima auf dem Fadenkreuze standen und jedesmal der Stand des Fadens auf der Spektroskopskala abgelesen. Dann wurde auf das auf der *D*-Linie liegenden Maximum zurückgedreht, wiederum abgelesen, auf drei in der Nähe von *F* liegende Streifen eingestellt und abgelesen und endlich auf *D* zurückgedreht. Diese Messungen geschahen darauf ebenso im äussersten Stande II. Diese ganze Reihe von Beobachtungen für Refraktions- und Dispersionsmessung wurde so dreimal nacheinander wiederholt. Ich experimentierte mit $^1/_4$-, $^1/_8$- und $^1/_{16}$-Normallösung von $(NH_4)NO_3$ und lasse für die erste und letzte die Beobachtungen als Beispiele folgen. Die Zahl der zwischen *C—D* und *D—F* liegenden Streifen ist in der Tabelle für Stand I links und für Stand II rechts danebengeschrieben.

Die Streifenbreite war ± 3 Skalenteile bei der ersten, 10 bis 12 bei der letzten Lösung; daher konnte in letzterem Falle nur auf 2 Maxima eingestellt werden.

Die Entfernungen der *C*-, *D*- und *F*-Linie voneinander auf der Spektroskopskala, welche für die Berechnung der Zahl der zwischen denselben liegenden Streifen nötig sind, wurden mittels einer Wasserstoffröhre und der *Na*-Lampe viermal bestimmt und gefunden:

C—D	29·3	29·1	29·3	29·2
D—F	80·1	80·6	80·7	80·5

Der Mittelwert ist also für $C—D = 29·2$, für $D—F = 80·5$. Wir wissen daher, auf welchen Skalenteilen die *C*-, *D*- und *F*-Linien während einer Serie von Beobachtungen stehen, und berechnen durch Interpolation



die hier zwischenliegende Zahl. Seien a_1 und b_1 diese Streifenzahl in Stellung I zwischen C und D (resp. D und F); a_2 und b_2 gleichfalls für Stellung II; weiter $f_1 = a_1 + a_2$ und $f_2 = b_1 + b_2$, so ist die Zahl der während des Überganges von I in II an C vorübergewanderten

		$t = 18·0$					$t = 18·0$					$t = 18·0$		
	I	p	II			I	p	II			I	p	II	
	0·36					0·36					0·36			
	0·36					0·36					0·36			
		142	33·88				142	33·84				142	33·84	
			33·88					33·84					33·84	
		142	33·86				142	33·84				142	33·82	
	0·36					0·34					0·34			
	0·36					0·34					0·34			
		$t = 18·0$					$t = 18·0$					$t = 18·0$		
	201·0		201·0			200·9		201·0			200·9		200·9	
7				7	7				6	7				6
	226·0		224·3			225·8		224·6			225·6		224·7	
	229·3		228·0			229·0		228·2			229·0		228·0	
	232·8		231·8			232·2		232·0			232·2		231·9	
9				8	9				8	9				8
	201·2		201·0			200·9		201·1			200·9		201·0	
16				14	16				14	16				14
	133·1		136·5			132·8		136·9			132·6		136·9	
	128·7		131·6			127·9		131·9			127·8		131·5	
	123·7		126·3			123·2		126·5			123·0		126·2	
18				16	18				16	18				16
	201·1		200·9			201·0		200·9			200·8		200·9	
		$t = 22·8$					$t = 22·7$					$t = 22·6$		
	I	p	II			I	p	II			I	p	II	
	33·38					33·32					0·28			
	33·36					33·34					0·26			
		35	0·26				35	0·28				35	33·30	
		35	0·28				35	0·30				35	33·28	
	33·38					33·32					0·28			
	33·40	$t = 22·8$				33·34	$t = 22·7$				0·24	$t = 22·6$		
	203·2		202·7			203·2		202·8			203·2		204·1	
1				1	1				1	1				1
	219·9		217·0			220·2		217·0			217·9		220·9	
	234·1		230·2			234·9		230·8			231·2		235·6	
2				2	2				2	2				2
	203·0		202·7			203·2		202·9			203·5		204·0	
3				3	3				3	3				3
	146·0		153·9			146·3		154·0			154·8		148·0	
	123·8		136·0			124·3		136·1			137·0		126·9	
4				4	4				4	4				4
	202·7		203·5			202·8		202·8			204·0		203·9	

Streifen $p - f_1$, an F gleichfalls $p + f_2$, wenn nämlich p die an D vorübergegangene Zahl bedeutet.

Aus den Messungen berechnen wir die als Mass der Dispersion angenommene Grösse:

$$\varDelta_{CF} = \frac{\nu_F - \nu_C}{\nu_D} = \frac{(p+f_2)\lambda_F - (p-f_1)\lambda_C}{p\lambda_D},$$

$$\varDelta_{CF} = \frac{f_2}{p} \cdot \frac{\lambda_F}{\lambda_D} + \frac{f_1}{p} \cdot \frac{\lambda_C}{\lambda_D} + \frac{\lambda_F - \lambda_C}{\lambda_D}.$$

Seien $\lambda_C = 656{\cdot}3$, $\lambda_D = 589{\cdot}2$, $\lambda_F = 486{\cdot}1$, so ist

$$\varDelta_{CF} = 0{\cdot}82503 \frac{f_2}{p} + 1{\cdot}1139 \frac{f_1}{p} - 0{\cdot}2889.$$

Borgesius vernachlässigte bei der Berechnung von f_1 und f_2 Einheiten der zweiten Dezimale. Da aber Differenzen in f_1 und f_2 von z. B. 0·04 in den Werten von $\varDelta_{CF} \cdot 10^3$ Differenzen von 1, 2 bis 3 Einheiten je nach dem Wert von p verursachen, habe ich diese Grössen mit in Rechnung gezogen. In der folgenden Tabelle findet man die so berechneten Werte von f_1 und f_2 für eine $^1/_4$-, $^1/_8$- und $^1/_{16}$-Normallösung von $(NH_4)NO_3$; hierin stellt v vor die Verdünnung.

v	4	8	16
f_1	$8{\cdot}2^6 + 7{\cdot}6^0 = 15{\cdot}8^6$	$4{\cdot}2^8 + 3{\cdot}7^0 = 7{\cdot}9^8$	$1{\cdot}8^6 + 2{\cdot}1^4 = 4{\cdot}0$
	$8{\cdot}3^8 + 7{\cdot}5^4 = 15{\cdot}9^2$	$4{\cdot}2^7 + 3{\cdot}7^5 = 8{\cdot}0^2$	$1{\cdot}8^1 + 2{\cdot}0^9 = 3{\cdot}9$
	$8{\cdot}3^7 + 7{\cdot}5^9 = 15{\cdot}9^6$	$4{\cdot}2^8 + 3{\cdot}7^2 = 8{\cdot}0$	$1{\cdot}8^4 + 2{\cdot}1^1 = 3{\cdot}9^5$
f_2	$18{\cdot}6^8 + 17{\cdot}1^1 = 35{\cdot}7^9$	$9{\cdot}5^3 + 8{\cdot}5^2 = 18{\cdot}0^5$	$4{\cdot}0^6 + 4{\cdot}7^6 = 8{\cdot}8^2$
	$18{\cdot}5^6 + 17{\cdot}1^5 = 35{\cdot}7^1$	$9{\cdot}6^1 + 8{\cdot}5^3 = 18{\cdot}1^4$	$4{\cdot}0^9 + 4{\cdot}7^6 = 8{\cdot}8^5$
	$18{\cdot}5^3 + 17{\cdot}1^1 = 35{\cdot}6^4$	$9{\cdot}5^8 + 8{\cdot}5^1 = 18{\cdot}0^9$	$4{\cdot}1^6 + 4{\cdot}7^9 = 8{\cdot}9^5$

Aus der für $\varDelta_{CF}$ gegebenen Formel finden wir

$$d\varDelta_{CF} = 0{\cdot}82503 \frac{df_2}{p} + 1{\cdot}1139 \frac{df_1}{p};$$

hierin für df_1 und df_2 die mittleren grössten Abweichungen von f_1 und f_2 gestellt, finden wir für $d\varDelta_{CF} \cdot 10^3$ Werte von 0·5 bis 2. Wir hätten aber für df_1 und df_2 nehmen müssen $da_1 + da_2$ und $db_1 + db_2$. Besser ist es daher, die Werte für $\varDelta_{CF} \cdot 10^3$ selbst zu berechnen; diese sind zugleich mit ν und $\frac{m\nu}{c} \cdot 10^4$ verzeichnet in der folgenden Tabelle, worin m das Äquivalentgewicht und c die Konzentration, d. h. Anzahl g pro Kilo der Lösung; hier ist also $m = 79{\cdot}92$ bezeichnet.

Bei der letzten Konzentration war die Streifenbreite 10 bis 12 Skalenteile, und die Streifen selbst daher weniger scharf begrenzt.

Ausserdem war die Zahl der Streifen, welche am Fadenkreuz vorüberging beim Übergang von D nach F vier, von D nach C nur zwei. Um für mehr verdünnte Lösungen als diese, Dispersionsmessungen anzustellen, können wir nicht in dieser Weise handeln; dann muss man es so einrichten, dass beim Übergang von Stellung I bis II die Phasen-



v	c	$\Delta_{CF} \cdot 10^3$	$\frac{mv}{c} \cdot 10^4$	t	ν	$\frac{mv}{c} \cdot 10^4 (19°)$	p
4	19·975	43·4					
4	„	43·4	99·9	18	0·002490	99·6	142
4	„	43·4					
4* [1]	„	42·1	99·4	19·4	0·002485	99·5	150
8	9·9873	41·4					
8	„	43·1	100·2	18·6	0·001252	100·0	72
8	„	42·2					
8*	„	40·2	99·9	19·2	0·001249	100·0	74
16	5·0168	46·3	99·3	22·8	0·000623	100·3	35
16	„	43·8	99·4	22·7	0·000624	100·4	35
16	„	47·8	99·5	22·6	0·000624	100·5	35
16	„	45·3					
16	„	46·0	99·6	21·7	0·000625	100·4	35
16	„	45·0					

differenz nicht Null wird. Die Streifen werden dann schmaler und deutlicher und die Zahl von C bis D und D bis F grösser; dann ist selbstverständlich $f_1 = a_2 - a_1$ und $f_2 = b_2 - b_1$ [2]).

An verdünnteren Lösungen habe ich nach dieser Methode keine Dispersionsmessungen gemacht, da der Fehler für Lösungen dieser Konzentration schon 2·5 bis 5 % ist; dieselbe wird noch bedeutend grösser für Sulfate, welche ja eine schwache Dispersion zeigen; dies ist aus folgender Tabelle zu ersehen. Eine bessere Methode soll im folgenden Kapitel beschrieben werden.

$(NH_4)_2SO_4$						Li_2SO_4	
v	$\Delta_{CF} \cdot 10^3$	v	$\Delta_{CF} \cdot 10^3$	v	$\Delta_{CF} \cdot 10^3$	v	$\Delta_{CF} \cdot 10^3$
2	14·6	8	14·6	8	17·2	4	18·4
2	15·0	8	16·1	16	17·5	8	16·1
4	16·5	8	15·4	16	15·0	16	19·1
4	16·0	8	14·9	16	12·1		
4	13·7	8	16·5				

Als Mass der Molekularrefraktion werden wir vorläufig noch die Formel $\frac{mv}{c}$ annehmen. Aus den Tabellen auf voriger Seite sehen wir, dass diese Grösse für die da behandelten Konzentrationen ganz genau zu bestimmen ist.

Alle diese Messungen fanden nach derselben Methode statt, d. h. die Phasendifferenz ging durch Null hindurch beim Übergang von Stel-

[1]) Die mit * verzeichneten Zahlen sind Einzelwerte, die übrigen gehören je drei zusammen.

[2]) Vergl. Seite 87 oben.

lung I bis II. Auch für die Refraktionsbestimmungen ist dann das Breitwerden der Interferenzstreifen bei grösserer Verdünnung ein Hindernis. So ist diese Grösse für $v = 16$ schon mit derselben Genauigkeit zu bestimmen, wenn die Phasendifferenz nicht Null wird, während dies für grössere Verdünnungen gewiss notwendig ist. Dadurch, dass man einfach die obere Spiegelplatte dreht, kann man es so machen, dass die Interferenzstreifen bei den äussersten Stellungen der kleinen Gefässe *a* eine sehr geeignete Breite haben[1]).

Dass auch dann die Molekularrefraktion verdünnterer Lösungen mit grosser Genauigkeit zu bestimmen ist, ersehen wir aus folgendem Beispiele von NH_4NO_3, wofür $v = 64$ und $c = 1{\cdot}1588$ ist. Die Zimmertemperatur war $\pm 14{\cdot}2^0$. Es muss besonders dafür Sorge getragen werden, dass auch die Flüssigkeiten im Refraktometer annähernd dieselbe Temperatur haben. Einige Messungen nacheinander sind sehr wünschenswert und fordern sehr wenig Zeit und Arbeit mehr.

$t = 14{\cdot}3$

I.

35·00	34·94	34·94	34.94	34·94	34·98
34·94	24·92	34·96	34·92	34·96	35·00

II.

8	8	8	8	8	
3·96	3·96	4·04	4·02	4·06	
4·02	3·98	4·02	4·04	4·00	
4·00	3·98	3·98	4·06	4·00	$t = 14{\cdot}2^5$

Indem wir mit einer Serie Ziffern von II die vorangehende und folgende von I kombinieren, berechnen wir hieraus:

$2e$	ν	$\frac{m\nu}{c} \cdot 10^4$
30·96	0·0001523	$105{\cdot}0^4$
30·97	0·0001522	$104{\cdot}9^7$
30·93	0·0001524	105·1
30·90	0·0001526	$105{\cdot}2^5$
30·95	0·0001523	$105{\cdot}0^4$
Mittelwert 30·94	Mittelwert	$105{\cdot}1 \pm 0{\cdot}1$

[1]) Aus mündlicher Mitteilung erfuhr ich, dass **Borgesius** auch auf diese Weise bei verdünnteren Lösungen beobachtete, obwohl er dies nicht in seiner Abhandlung angab. Hiermit fällt die Ursache fort, welche **Hallwachs** mit angiebt (Wied. Ann. 55, 284) für die Zunahme der Molekularrefraktion von *NaCl*, welche **Borgesius** annehmen zu müssen glaubt für $v = 64$ und $v = 128$.



Weniger genau werden die Messungen für Lösungen von $v = 128$, wobei nur 4 bis 5 Interferenzstreifen am Fadenkreuz vorübergehen, so dass dann grössere Tiefe der Flüssigkeitssäulen vorzuziehen ist.

Die Genauigkeit, womit also die Differenz der Brechungsindices von Lösung und Wasser zu bestimmen ist, veranlasste mich auch, die Dispersion auf diese Weise zu messen, indem ich nämlich mit verschiedenem homogenen Lichte direkt das v bestimmte, wie im folgenden Kapitel beschrieben wird. Wir haben dann den Vorteil, dass wir die Dispersion von Lösungen sehr verschiedener Konzentration auf dieselbe Weise bestimmen; die vorige Methode der Dispersionsmessung hat ausserdem noch den Nachteil, dass, sowohl in Stellung I als II eins der Gefässe *a* lange Zeit nur wenig Lösung enthält.

Zweites Kapitel.

1. Die Einrichtung für homogenes Licht.

Eine direkte Messung der Differenz der Brechungsindices von Wasser und verdünnter Lösung für verschiedene Wellenlängen, war wegen geringer Lichtstärke mit einer einfachen Geisslerschen Wasserstoffröhre nicht möglich; ein H-Rohr nach Dr. Riedel (bezogen aus den optischen Werkstätten von Carl Zeiss zu Jena), in Fig. 2 mit *H* bezeichnet, zeigte sich hierfür aber sehr geeignet.

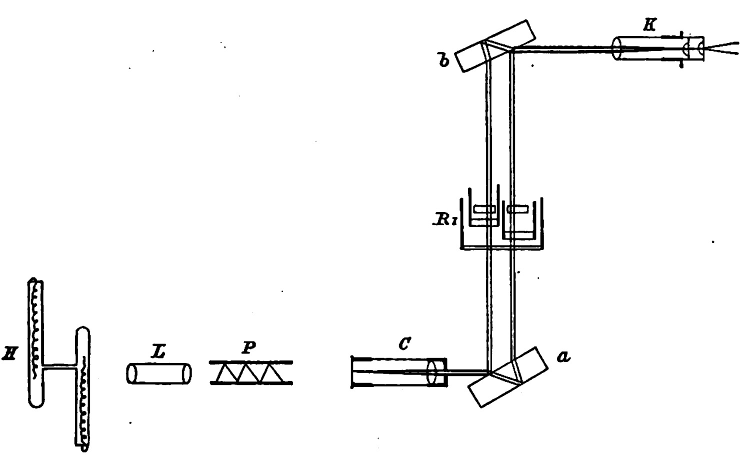


Fig. 2.

Die Einrichtung wurde also folgende:

Die Linse *L* bildete ein vergrössertes Bild vom intensiv roten Lichte des engen Rohres auf der horizontalen Spalte des Kollimators *C*.

Zwischen der Linse und dem Kollimator standen in P die Prismen aus dem Spektroskope „à vision directe“ von Hofmann, wodurch das Licht in seine homogenen Bestandteile zerlegt wurde. Die brechende Kante der Prismen war horizontal gestellt; also lagen die Lichtbilder in der Ebene der Spalte vertikal übereinander, in welche Richtung auch das H-Rohr verschiebbar aufgestellt war; hierdurch war es leicht, die Bilder, wovon das rote (H_α) und das blaue (H_β) für unseren Zweck sehr ge-

Beispiele:

	1. NH_4NO_3 $v = 32$				2. $^1/_2\,ZnSO_4$ $v = 8$		
	$c = 2{\cdot}4903$	$t = 16{\cdot}8^\circ$			$c = 10{\cdot}039$	$t = 15{\cdot}8^\circ$	
	I		II		I		II
H_β	34·18			H_β	35·68		
	34·20				35·68		
		22	1·90			130	1·90
			1·92				1·90
		22	1·90			130	1·90
	34·18				35·66		
	34·18				35·66		
H_α	35·42			H_α	35·68		
	35·44				35·68		
		16	2·30			95	1·80
			2·32				1·82
		16	2·30			95	1·80
	35·40				35·66		
	35·40				36·66		
		16	2·30			95	1·80
			2·30				1·78
		16	2·28			95	1·80
	35.40				35·64		
	34·42				35·64		
H_β	34·14			H_β	35·64		
	34·16				35·62		
		22	1·88			130	1·86
			1·90				1·84
		22	1·86			130	1·84
	34·14				35·62		
	34·12				35·64		
		$t = 16{\cdot}7^5$				$t = 15{\cdot}9$	
Na	33·94			Na	35·68		
	33·96				35·68		
		18	0·96			107	1·62
			0·96				1·62
		18	0·98			107	1·60
	33·94				35·66		
	33·92				35·68		
		18	0·94			107	1·62
			0·96				1·64
		18	0·96			107	1·62
	33·90				35·66		
	33·90				35·66		
		$t = 16{\cdot}6^5$				$t = 15{\cdot}9^5$	



eignet waren, nacheinander mit der Spalte des Kollimators zusammenfallen zu lassen. Das Licht durchsetzte nach seiner Spaltung durch die dicke Platte a die Flüssigkeiten im Refraktometer in vertikaler Richtung, und wurde dann von der oberen Platte b, in dem horizontal auf schwerem Fusse aufgestellten Fernrohr des Hofmannschen Spektroskopes zurückgeworfen. Die Interferenzstreifen wurden vertikal gestellt und die Spalte wurde ziemlich breit genommen.

Da die Messungen im Dunkel geschehen mussten, wurde der Nonius des Refraktometers von einem Glühlämpchen ($2^1/_2$ N. K.) beleuchtet; der elektrische Strom, hierzu benötigt, konnte vom Sitze des Beobachters aus geschlossen werden.

Das ν für blaues (H_β), rotes (H_α) und Natriumlicht (D) nennen wir der Reihe nach ν_β, ν_α und ν_D. Die Messung von ν geschah auf oben angegebene Weise in dieser Folge: erst ν_β, dann ν_α zweimal und wiederum ν_β. Darauf wurde die Natronlampe an die Stelle des Geisslerschen Rohres gesetzt, die Prismen P beiseite geschoben und ν_D gemessen. Diese Reihenfolge war darum die bequemste, weil die Einstellung für Natronlicht nur einen Augenblick, diejenige für H_α und H_β etwas mehr Zeit erforderte, wegen geringerer Ausdehnung der Lichtquelle. Es geschah nämlich bisweilen, dass nur ein Teil des Gesichtsfeldes mit Interferenzstreifen durchschnitten war, so dass dann das H-Rohr um ein kleines seitwärts verschoben werden musste.

2. Die Beobachtungen.

Auf diese Weise wurden Lösungen von NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, $Mg(NO_3)_2$, $MgSO_4$, $MgCl_2$, $Zn(NO_3)_2$, $ZnSO_4$, $ZnCl_2$ und KCl untersucht. Diese Salze, bezogen aus der chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt, waren „purissima" aus der Rubrik „pro analysi". Allein die Nitrate waren „pura".

Von diesen Salzen wurde eine gewisse Menge in geschlossenen Flaschen abgewogen und die für Normallösungen (1 g-Äquivalent pro Kilo der Lösung) erforderliche Menge Wasser hinzugefügt. Zuerst wurde das Wasser in Massflaschen gemessen und die genaue Konzentration durch Wägung bestimmt. Von diesen Lösungen wurden weiter die 2, 4, 8, 16, 32, 64 und 128 fache Verdünnungen gebildet. Dies geschah gleichfalls durch Wägung nach vorheriger Messung des Wassers.

Mit einer einzigen Ausnahme wurde die Molekularrefraktion bestimmt für die Verdünnungen $v = 1$, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128 und die



Dispersion für $v = 2$, 8 und 32. Dies geschah von November 1895 bis März 1896.

Durch die Centralheizung des Physikalischen Instituts konnte die Temperatur immer zwischen 15° und 17°, und während der Messungen an einer Lösung annähernd konstant erhalten werden. Reduzieren wir daher alle Konstanten auf die mittlere Temperatur 16°, so haben wir eine genaue Kenntnis des Temperatur-Koëffizienten von $\frac{m\nu}{c}$ nicht so sehr nötig. Als mittlerer Wert wurde hierfür —0·00003 angenommen, wie später noch aus einigen wenigen Beobachtungen erfolgt.

In nachstehender Tabelle 1 findet man die Refraktionskonstanten, aus den Beobachtungen berechnet, geammelt. In der ersten Vertikalreihe die Verdünnungen v der Normallösungen, zu ganzen Zahlen abgerundet; in der zweiten die genaue Konzentration c = die Anzahl g des Salzes in 1 kg der Lösung; in der dritten ν_D, in der vierten $\frac{m\nu}{c} \cdot 10^4$ bei der in der folgenden Vertikalreihe verzeichneten Temperatur, und schliesslich in der sechsten den auf 16° reduzierten Wert von $\frac{m\nu}{c} \cdot 10^4$ $(\nu = \nu_D)$.

In Tabelle 2 sind die Dispersionskonstanten verzeichnet, d. h. in den verschiedenen Vertikalreihen nacheinander v, ν_β, ν_α und $\frac{\nu_\beta - \nu_\alpha}{\nu_D} \cdot 10^3$. Für die Wellenlänge wurde genommen resp. $\lambda_\alpha = 656{\cdot}3$, $\lambda_D = 589{\cdot}6$ und $\lambda_\beta = 486{\cdot}15$.

Tabelle 1.

v	c	ν_D	$\frac{m\nu}{c} \cdot 10^4$	t	$\frac{m\nu}{c} \cdot 10^4$ (16°)
NH_4NO_3					$m = 79{\cdot}90$[1]
2	39·780	0·004993	100·3	16·9	100·6
4	19·9345	0·002512	100·7	16·2	100·8
8	9·9485	0·0012665	101·7	15·4	101·5
16	4·9750	0·000637	102·3	16·1	102·3
32	2·4903	0·0003216	103·2	16·7	103·4
64	1·2405	0·0001624	104·6	16·8	104·8
128	0·6201	0·0000824	106·2	16·7	106·4
$^1/_2(NH_4)_2SO_4$					$m = 65{\cdot}92$
1	65·933	0·010810	108·1	14·3	107·6
2	32·964	0·005477	109·5	17·3	109·8
6	10·988	0·001873	112·4	16·9	112·7
16	4·1181	0·0007243	115·9	10·4	114·1
32	2·0950	0·0003644	114·7	17·1	115·0
64	1·0475	0·0001860	117·1	16·7	117·3

[1]) Die Atomgewichte sind den neuesten Physik.-chem. Tabellen von Landolt und Börnstein entnommen.

v	c	ν_D	$\frac{m\nu}{c}\cdot 10^4$	t	$\frac{m\nu}{c}\cdot 10^4\,(16^0)$
NH_4Cl					$m = 53{\cdot}38$
1	53·357	0·010389	103·9[5]	16·4	104·1
2·5	21·231	0·004159	104·6	16·4	104·7
4	13·343	0·002622	104·9	16·6	105·1
8	6·6680	0·001310	104·9	15·6	104·8 } [1]
16	3·4440	0·0006697	103·8	13·2	102·8 }
32	1·6756	0·0003383	107·8	16·5	107·9
64	0·8790	0·0001790	108·2	17·4	108·6
$^1/_2\,Mg(NO_3)_2$					$m = 74{\cdot}035$
1	76·940	0·012258	118·0	16·3	118·1
2	38·356	0·006039	116·6	16·5	116·7
2	38·374	0·006054	116·8	15·6	116·7
4	19·211	0·003086	118·9	16·0	118·9
8	9·5956	0·001561	120·5	16·1	120·5
16	4·7993	0·0007890	121·7	16·1	121·7
32	2·4036	0·0003982	122·7	16·4	122·8
64	1·1902	0·0001991	123·9	15·0	123·6
128	0·6066	0·0001020	124·4	16·1	124·4
$^1/_2\,MgSO_4$					$m = 60{\cdot}055$
1	60·044	0·012161	121·6	17·1	121·9
2	29·851	0·006068	122·1	18·1	122·7
4	14·840	0·003045	123·2	18·8	124·0
8	7·480	0·001570	126·1	15·8	126·0
16	3·718	0·0007893	127·5	15·9	127·5
32	1·864	0·0003977	128·2	15·5	128·1
64	0·9408	0·0002020	128·9	15·6	128·8
128	0·4171	0·0000900	129·6	15·9	129·6
$^1/_2\,MgCl_2$					$m = 47{\cdot}515$
1	47·512	0·011957	119·6	17·0	119·9
2	22·698	0·005723	119·8	16·0	119·8
4	11·869	0·002998	120·0	16·7	120·2
8	5·9986	0·001525	120·8[4]	15·8	120·8
16	2·9720	0·0007580	121·3	17·0	121·6
32	1·4922	0·0003851	122·6	16·3	122·7
64	0.7430	0·0001950	124·7	16·7	124·9
128	0·3774	0·0001013	127·6	16·8	127·8
$^1/_2\,Zn(NO_3)_2$					$m = 94{\cdot}440$
1	107·420	0·016659	146·5	15·7	146·4
2	53·800	0·008119	142·5	15·6	142·4
4	29·736	0·004414	140·1	16·8	140·3
8	13·455	0·001993	139·9	16·6	140·1
16	6·5191	0·000968	140·2	16·3	140·3
32	3·3542	0·0004995	140·7	16·7	140·9
64	1·6723	0·0002538	143·3	16·4	143·4
128	0·8326	0·0001276	144·8	15·8	144·7

[1]) Vergl. Seite 100.

v	c	ν_D	$\frac{m\nu}{c} \cdot 10^4$	t	$\frac{m\nu}{c} \cdot 10^4$ (16°)
$^1/_2\, ZnSO_4$					$m = 80.46$
1	79·888	0·014666	147·7	15·0	147·4
2	40·039	0·007300	146·7	16·3	146·8
4	19·919	0·003639	147·0	16·3	147·1
8	10·039	0·001852	148·4	15·9	148·4
16	5·0114	0·000932	150·0	16·3	150·1
32	2·4914	0·0004712	152·2	16·3	152·3
± 45·5	1·7727	0·0003367	152·8	15·4	152·6
128	0·6284	0·0001203	154·0	15·3	153·8
$^1/_2\, ZnCl_2$					$m = 67.920$
1	65·760	0·013827	138·6	16·0	138·6
2	32·822	0·006979	140·1[5]	16·2	140·2
4	16·489	0·003507	140·2	16·3	140·3
8	8·249	0·001770	141·4	16·1	141·4
16	4·128	0·000889	142·1	16·0	142·1
32	2·0687	0·000449	143·1	16·3	143·2
64	1·0283	0·000226	144·7	16·5	144·9
KCl					m 74·38
2	37·144	0·005073	101·6	16·0	101·6
8	9·3218	0·001290	102·9	15·9	102·9
32	2·3405	0·000328	104·3	15·9	104·3
64	1·1662	0·000165	105·2	16·7	105·4
128	0·5841	0·0000839	106·8	16·8	107·0

Tabelle 2.

v	ν_β	ν_α	$\frac{\nu_\beta - \nu_\alpha}{\nu_D} \cdot 10^3$
NH_4NO_3			
4	0·002589	0·002482	42·6
8	0·001305	0·001251	42·6
32	0·0003313	0·0003172	43·8
$^1/_2 (NH_4)_2SO_4$.			
1	0·010925	0·010750	16·2
2	0·005538	0·005448	16·4
6	0·001894	0·001864	16·0
16	0·0007310	0·0007200	15·0
32	0·0003692	0·0003628	17·5
$NH_4.Cl$.			
1	0·010618	0·010254	35·0
2·5	0·004268	0·004118	36·1
4	0·002686	0·002594	35·1
8	0·001343	0·001296	35·9
16	0·0006854	0·0006613	36·1
32	0·0001828	0·0001769	33·0

v	ν_β	ν_α	$\frac{\nu_\beta - \nu_\alpha}{\nu_D} \cdot 10^3$
$^1/_2\,Mg(NO_3)_2$			
2	0·006216	0·005978	39·4
2	0·006224	0·005994	38·0
8	0·001604	0·001544	38·4
32	0·0004090	0·0003940	37·6
$^1/_2\,MgSO_4$.			
2	0·006132	0·006053	13·2
8	0·001585	0·001562	14·6
32	0·0004014	0·0003956	14·5
$^1/_2\,MgCl_2$.			
2	0·005857	0·005672	32·3
8	0·001560	0·001510	32·8
32	0·0003937	0·0003809	33·2
$^1/_2\,Zn(NO_3)_2$.			
2	0·008324	0·008046	34·2
8	0·002044	0·001972	36·1
32	0·0005126	0·0004942	36·8
$^1/_2\,ZnSO_4$.			
2	0·007358	0·007246	15·3
8	0·001871	0·001841	16·2
32	0·0004748	0·0004680	14·2
$^1/_2\,ZnCl_2$.			
2	0·007127	0·006914	30·5
8	0·001807	0·001751	31·1
32	0·0004589	0·0004451	30·7
KCl			
8	0·001319	0·001278	31·8

Zur Bestimmung der Temperaturkoëffizienten wurden noch folgende Beobachtungen gemacht:

	v	t	ν_D	$\frac{m\nu}{c} \cdot 10^4$
KCl	8	7·4	0·001321	105·4
$^1/_2\,ZnCl_2$	8	8·1	0·001783	142·5
NH_4NO_3	8	8·1	0·001301	104·5

Aus diesen und den übereinstimmenden Zahlen der Tabelle 1 berechnen wir folgende Grössen:





	v	Δt	$\Delta\nu$	$\frac{\Delta\nu}{\Delta t}$	$\frac{m}{c}\cdot\frac{\Delta\nu}{\Delta t}$
KCl	8	8·5°	— 0·000031	— 0·0000036	— 0·000029
$^1/_2\,ZnCl_2$	8	8·0	— 0·000013	— 0·0000016	— 0·000014
$NH_4.NO_3$	8	7·0	— 0·000035	— 0·0000048	— 0·000038
				Mittelwert	— 0·00003

Obwohl der negative Temperaturkoëffizient nicht für alle Salze denselben Wert hat, sind diese Messungen aus obengenanntem Grunde doch nicht weiter fortgesetzt; wie gesagt, wurde als Mittelwert —0·00003 genommen.

3. Resultate.

Zur Vergleichung der Molekularrefraktionen verschiedener Salze habe ich meine Beobachtungen mit denen von Borgesius[1]) kombiniert. In Tab. 3 findet man die Zahlen für $\frac{m\nu}{c}\cdot 10^4$ für $v = 16$ und $t = 18°$. Jede Zahl bezieht sich auf das Salz, das zusammengesetzt ist aus dem überschriebenen Metalle und dem vorgeschriebenen Säureradikale; gleichfalls in den Tabellen 4 und 5 für die Differenzen der Molekularrefraktionen.

Tabelle 3.

	K	Na	$^1/_2\,Ba$	$^1/_2\,Sr$	NH_4	$^1/_2\,Mg$	$^1/_2\,Zn$
NO_3	96·8	97·9	147·0	136·3	101·7	121·1	139·8
$^1/_2\,SO_4$	110·8	111·0			113·5	126·9	149·5
Cl	103·3	104·2	155·5	143·3	105·9	121·0	141·5

Tabelle 4.

	K	Na	$^1/_2\,Ba$	$^1/_2\,Sr$	NH_4	$^1/_2\,Mg$	$^1/_2\,Zn$
$^1/_2\,SO_4-Cl$	7·5	6·8			7·6	5·9	8·0
$Cl-NO_3$	6·5	6·3	8·5	7·0	4·2	— 0·1	1·7

Tabelle 5.

	NO_3	$^1/_2\,SO_4$	Cl
$Na-K$	1·1	0·2	0·9
$^1/_2\,Ba-K$	50·2		52·2
$^1/_2\,Sr-K$	39·5		40·0
NH_4-K	4·9	2·7	2·6
$^1/_2\,Mg-K$	24·3	16·1	17·7
$^1/_2\,Zn-K$	43·0	38·7	38·2

[1]) l. c. Seite 234 und 235.



Die Zahlen in einer Horizontalreihe der Tabellen 4 und 5 können infolge des wahrscheinlichen Fehlers in $\frac{mv}{c} \cdot 10^4$ höchstens zwei Einheiten differieren. Diese Zahlen sind daher, mit Ausnahme derer für $MgNO_3$ und $ZnNO_3$, annähernd gleich.

Bei diesen Salzen sind daher sowohl die Differenzen der Atomrefraktionen der Metalle als diejenigen der Molekularrefraktionen der Säureradikale konstant. Im Grossen und Ganzen bestätigen unsere Resultate also die von Wegner und Bender; nach Doumer müssten die Zahlen einer Horizontalreihe der Tabelle 3 gleich sein, während dies nach Walter stattfinden würde, wenn diejenigen vom Typus $M'Cl$ mit $1^1/_2$ multipliziert worden wären. Dies ist aber nicht der Fall.

Für die Dispersion nehmen wir den Mittelwert aus den Zahlen unter $\frac{\nu_\beta - \nu_\alpha}{\nu_D} \cdot 10^3$ der Tabelle 2. Der wahrscheinliche Fehler derselben ist auf ± 0.5 abzuschätzen. Die Tabelle 6 giebt einen Überblick dieser Zahlen.

Tabelle 6.

	NH_4	$^1/_2 Mg$	$^1/_2 Zn$
NO_3	43·0	38·1	35·7
$^1/_2 SO_4$	16·2	14·1	15·2
Cl	35·2	32·8	30·8

Bildet man von diesen Zahlen die Differenzen, wie dies für die Molekularrefraktion geschah, so findet man nicht die regelmässige Übereinstimmung. Aus obiger Tabelle ist nur zu folgern, dass die Dispersion viel mehr beeinflusst wird durch eine Änderung der Säure als der Basis; dass weiter die Sulfate eine schwache und Nitrate eine starke Dispersion aufweisen. Auch für die Molekulardispersion $(\nu_\beta - \nu_\alpha)\frac{m}{c}$ finde ich keine konstante Differenzen.

4. Der Zusammenhang zwischen Refraktion und Konzentration.

Nachdem also im Vorhergehenden die Molekularrefraktionen verschiedener Salze verglichen worden sind, haben wir jetzt noch die Veränderung dieser Grösse mit der Verdünnung zu behandeln. Ist d die Dichte der Salzlösung, so ist $cd = p$ die Anzahl g des Salzes pro Liter der Lösung, was gewöhnlich die Konzentration genannt wird. Dividieren wir daher die Zahlen unter $\frac{mv}{c} \cdot 10^4$ der Tabelle 1 mit d, so erhalten wir das Brechungsvermögen $\frac{mv}{p} \cdot 10^4$. Um den Verlauf in $\frac{mv}{p}$ mit der

Verdünnung nachzuforschen, genügt es die Dichten, welche ja bei so geringer Konzentration für nur sehr wenig Lösungen genau bekannt sind, aus den Tabellen von Landolt und Börnstein zu extrapolieren. Hierdurch fand ich ohne Ausnahme für alle in der Tabelle 1 genannten Salze in $\frac{mv}{p}$ ein Anwachsen mit der Verdünnung; dies fand auch Hallwachs[1]) für die von ihm untersuchten Lösungen.

Dass bei Borgesius' Beobachtungen sich hiervon viele Ausnahmen zeigten, mag wohl dadurch verursacht sein, dass das Wasser im grossen Gefässe *b* des Refraktometers von ihm zu lange nacheinander benutzt wurde. Denn Wasser, dass 1 bis 2 Tage im Refraktometer stand, hatte sich so sehr geändert, dass dadurch Abweichungen, wie er bei seinen Beobachtungen an KCl-Lösungen[2]) fand, erklärt werden können. Hierdurch ist auch für NH_4Cl auf Seite 95 die Abweichung für $v=8$ und $v=16$ zu erklären, denn die Beobachtungen fanden in dieser Folge statt:

Dezember	Wasser in *b*	v	$\frac{mv}{c} \cdot 10^4$
4	frisch	4	105·1
5	dasselbe	8	104·8
7	dasselbe	16	102·8
9	frisch	32	107·9

Ein Beweis also, dass entweder Glas oder Kitt sich im Wasser gelöst hatte, wodurch die Differenz der Brechungsexponenten von Lösung und Wasser abnahm.

In der Absicht noch ein deutliches Beispiel davon zu liefern, habe ich folgende Beobachtungen an $Mg(NO_3)_2$-Lösungen gemacht mit Wasser, das 1 bis 2 Tage im Refraktometer stand.

v	t	$\frac{mv}{c} \cdot 10^4$	$\frac{mv}{c} \cdot 10^4$ (16°)
4	16·4	116·0	116·1
8	16·0	116·6	116·6
16	16·3	117·0	117·1
32	16·3	118·5	118·6

Vergleichung dieser Zahlen mit denen auf Seite 95 zeigt, dass die Abweichungen beträchtlich werden können.

Meine Messungen bestätigen also diejenigen von Hallwachs, nämlich $\frac{mv}{p}$ steigt mit der Verdünnung. Nehmen wir daher als Mass der

[1]) Wied. Ann. 47, 394. [2]) l. c. 233.



Molekularrefraktion $\frac{mv}{p} = \frac{n - n_0}{\frac{m}{p}}$, d. h. die Differenz der Brechungsexponenten von Lösung und Wasser für 1 g-Mol. pro Liter, so ist sie keine additive Eigenschaft, was für das von Hallwachs angenommene Mass der Fall sein soll, so dass dann die Konstitutionsänderungen (Dissociation) nur die Dichte beeinflussen. Das Molekularvolumen φ nämlich, wächst ohne Ausnahme mit der Konzentration.

Wir haben also bei wachsender Verdünnung gleichzeitig eine Zunahme von $\frac{mv}{p}$ und eine Abnahme von φ; es fragt sich jetzt, ob diese solcher Natur sind, dass das Molekularbrechungsvermögen eines Salzes in Lösung $\left(mR = \frac{mv}{p} \cdot 10^3 + {}^1/_3\,\varphi\right)$ konstant ist bei verschiedenen Konzentrationen.

Für $MgSO_4$ und $ZnSO_4$ habe ich diese Grösse aus den von Kohlrausch und Hallwachs gegebenen Dichten[1]) durch graphische Interpolation berechnet und auf 16° reduziert. Dieses findet man in der

Tabelle 7.

v	$\frac{mv}{c} \cdot 10^4\ (16^0)$	$\frac{mv}{p} \cdot 10^3$	$^1/_3\,\varphi$	mR	
$^1/_2\,MgSO_4$					
1	121·9	11·51	+ 0·56	12·07	— 0·03
2	122·7	11·92	+ 0·19	12·11	+ 0·01
4	124·0	12·21	— 0·11	12·10	0·00
8	126·0	12·50	— 0·35	12·15	+ 0·05
16	127·5	12·70	— 0·50	12·20	+ 0·10
32	128·1	12·78	— 0·67	12·11	— 0·01
64	128·8	12·86	— 0·82	12·04	— 0·06
128	129·6	12·95	— 0·95	12·00	— 0·10
			Mittelwert	12·10	
$^1/_2\,ZnSO_4$.					
1	147·4	13·65	+ 0·27	13·92	+ 0·01
2	146·8	14·11	— 0·17	13·94	+ 0·03
4	147·1	14·42	— 0·53	13·89	— 0·02
8	148·4	14·69	— 0·77	13·92	+ 0·01
16	150·1	14·94	— 1·03	13·91	0·00
32	152·3	15·20	— 1·23	13·97	+ 0·06
± 45·5	152·6	15·24	— 1·33	13·91	0·00
128	153·8	15·38	— 1·53	13·85	— 0·06
			Mittelwert	13·91	

Hieraus schliessen wir, dass für $MgSO_4$ und $ZnSO_4$ zwischen obengenannten Grenzen der Konzentration mR konstant ist und nur in Bezug

[1]) Wied. Ann. 50, 122 und 124.



auf die Dichte sich konstitutive Einflüsse geltend machen. Wäre dies auch für andere Salze der Fall, so würde es viel zweckmässiger sein, auch beim Erforschen des Zusammenhanges zwischen Refraktion und chemischer Zusammensetzung diese Grösse zu benutzen.

Da für die übrigen von mir untersuchten Salzlösungen die Dichten nicht, wenigstens nicht mit hinreichender Genauigkeit bekannt sind, habe ich diese bestimmt und die Molekularrefraktion mR berechnet; dies wird im folgenden Kapitel mitgeteilt.

Drittes Kapitel.

Über die Dichte verdünnter Salzlösungen.

1. Beschreibung der Apparate.

Um die Dichte verdünnter Salzlösungen mit der für unseren Zweck notwendigen Genauigkeit zu bestimmen, ist die hydrostatische Methode die geeignetste. Im ganzen hatten wir dieselbe Einrichtung wie Kohlrausch und Hallwachs[1]).

Eine neue Wage von „Becker und Söhne" in Rotterdam mit agatenen Schneiden, die auf Agat ruhen, und mit einer maximalen Belastung von 350 g, war auf zwei quadersteinernen Säulen mit Platten aufgestellt, so wie sie beim optischen Teil dieser Untersuchung benutzt wurden. Die eine Schale der Wage wurde entfernt und der Boden zur Durchlassung eines kupfernen Bügels durchbohrt, woran mittels eines dünnen Platindrahtes von 0·1 Millimeter ein gläserner Ballon aufgehängt wurde. Der gläserne Ballon, dessen Gewicht in den verschiedenen Lösungen jedesmal bestimmt werden musste, hing in einem Cylinderglas von ungefähr 3 Litern Inhalt, bei einer Höhe von 3 dm. Dieses Glas war verschlossen mittels eines durchlöcherten Deckels zur Durchlassung: 1. eines in $^1/_{500}$ Graden verteilten Thermometers, 2. des dünnen Platindrahtes, 3. zweier gläserner Stäbe, die, von unten rechtwinklig zu einem Kreise umgebogen, dazu dienen mussten, die gläsernen Ballons beim Rühren festzuklemmen, zu welchem Zwecke der untere höher und tiefer gestellt werden konnte, indem der obere durch eine Klemmschraube festgesetzt wurde, 4. liess der Deckel auch noch einen Trichter und 5. einen Berthelotschen Rührapparat von vernickeltem Kupfer durch.

Dieses Cylinderglas stand in einem gläsernen Fass von 4 dm Durchmesser und 3 dm Höhe, das mit Wasser gefüllt wurde, um die Tempe-

[1]) Wied. Ann. 53, 16.



ratur der Salzlösung möglichst konstant zu erhalten. Zwischen den Boden der Gläser war ein Raum von 0·5 dm auch noch mit Wasser gefüllt. Das Ablesen geschah mit Spiegel und Skala. Zu diesem Zwecke wurde in einer Entfernung von ungefähr 2 m ein Fernrohr mit vertikaler Skala auf einer quadersteinernen Säule mit Platte aufgestellt, indem auf die Mitte des Balkens ein vertikaler Spiegel angebracht war. Ein zweites Fernrohr diente dazu, das Thermometer abzulesen. Der Schwierigkeit der grossen Kapillarwirkung des Wassers und der unregelmässigen Befeuchtung des Platindrahtes, welche sich bei dieser Wägungsmethode aufthut, wurde nach dem Beispiele von Kohlrausch[1]) dadurch abgeholfen, dass man den Draht platinierte, so dass die ganze Oberfläche, welche mit der Flüssigkeit in Berührung kam, matt schwarz war.

2. Das Bereiten der Lösungen.

Das Gewicht des Cylinderglases wurde ein für allemal bestimmt, nachdem es sorgfältig getrocknet worden war. Es wog 1862·366 g. Danach wurde es bis zur Höhe von ± 18 cm mit destilliertem Wasser gefüllt, das dann mittels der Wasserluftpumpe von der meisten Luft befreit wurde, um dadurch soviel wie möglich das Freiwerden von Luftblasen zu verhindern, wenn nachher konzentrierte Lösung hinzugefügt wurde. Nachdem es nun zum zweiten Mal gewogen worden war, wurde es auf die oben beschriebene Weise in das grosse gläserne Fass unter der Wage gestellt.

Zur Bereitung der Salzlösungen verschiedener Konzentrationen wurde in einer dünnwandigen Flasche ungefähr die verlangte Quantität einer dreifachen Normallösung[2]) abgemessen mittels Pipetten von 5, 10, 25, 50, 100 und 200 ccm. Diese Flasche wurde mit einem Stöpsel versehen, zugleich mit dem getrockneten Trichter gewogen. Danach wurde sie durch den Trichter, der in eine Öffnung des Deckels hineinpasste, in das Cylinderglas geleert, wonach es wieder mit Stöpsel und Trichter gewogen wurde. Dieses Wiegen geschah auf einer genauen und schnell wiegenden Wage von Sartorius, so dass der Fehler infolge der Verdunstung sehr gering war. Diese Weise der Konzentrationsbestimmung ist meines Erachtens dem Messen mit gut kalibrierten Pipetten vorzuziehen. In der Regel wurden so resp. 5, 10, 20, 50, 100 und 250 ccm

[1]) Wied. Ann. **56**, 185 (1895).

[2]) Allein bei $ZnCl_2$ wurde eine Normallösung benutzt, da in einer konzentrierteren Lösung beim Verdünnen ein Niederschlag entsteht (wahrscheinlich Zinkoxychloride).



$^1/_2\ Mg(NO_3)_2$.

$c = 0$	$c = 0{\cdot}8099$	$c = 1{\cdot}5621$	$c = 3{\cdot}3398$	$c = 7{\cdot}4410$
870·5 23·0 70·0	856·8 37·8 56·8	859·0 35·7 58·4	858·8 35·6 58·0	877·0 18·3 76·4
846·6	**847·3**	**847·2**	**847·0**	**847·5**
67·8 25·8 67·4	56·2 38·8 56·0	58·2 36·5 57·8	58·0 37·0 57·6	74·5 21·7 74·1
846·7	**847·4**	**847·2^5**	**847·4**	**847·7**
Temp.: 15·120 255 mg 879·4 817·5 68·7 26·7 60·9	15·156 150 mg 895·2 818·0 81·6 30·0 72·1	15·192 53 mg 879·4 806·0 66·7 17·0 57·8	15·268 838 mg 887·8 800·0 72·3 12·8 61·8	15·430 358 mg 887·5 809·0 74·0 19·6 64·5
845·9	**853·5**	**839·7^5**	**840·2**	**844·8**
256 mg 892·3 818·2 79·3 28·6 70·4	151 mg 891·2 833·4 81·0 41·8 73·7	54 mg 888·8 810·5 75·8 21·1 66·1	839 mg 882·6 816·3 70·5 25·7 62·8	359 mg 887·6 819·9 75·8 29·3 67·7
852·2	**859·8**	**846·3^5**	**846·5**	**850·8**
Temp.: 15·124 256 mg 891·6 817·0 79·0 28·0 70·2	15·160 151 mg 892·7 830·2 82·3 39·0 74·9	15·200 54 mg 874·6 820·8 65·1 28·0 58·7	15·278 839 mg 872·8 822·2 64·2 30·0 57·7	15·434 359 mg 889·8 817·8 77·8 27·8 69·2
851·4	**858·9^5**	**845·2^5**	**845·5**	**850·8^5**
255 mg 884·0 811·9 71·5 22·4 63·0	150 mg 890·2 820·9 78·3 30·7 69·9	53 mg 883·0 801·3 69·1 12·6 59·2	838 mg 872·7 810·6 61·7 19·8 54·5	358 mg 888·3 807·0 75·0 18·2 64·9
845·0	**852·6^5**	**838·7**	**839·1**	**844·3^5**
Temp.: 15·128 255 mg 882·3 813·7 70·4 22·9 62·1	15·164 150 mg 889·3 821·0 77·6 30·7 69·3	15·204 53 mg 874·8 806·4 63·2 16·0 55·1	15·284 838 mg 871·5 810·6 60·8 19·2 53·9	15·440 358 mg 897·5 798·3 80·7 812·1 69·3
844·9^5	**851·8**	**837·8**	**838·5**	**843·8^5**
256 mg 886·2 821·2 75·2 30·2 67·7	151 mg 890·3 831·0 80·2 39·6 73·2	54 mg 886·0 809·6 72·8 20·4 64·0	839 mg 877·9 816·3 67·3 24·9 60·0	359 mg 888·6 818·1 76·0 27·8 67·4
851·0	**858·2^5**	**844·6^5**	**844·5**	**850·1^5**
Temp.: 15·132 877·2 16·2 76·8	15·166 868·7 26·8 68·3	15·208 858·4 36·8 58·2	15·292 867·0 18·3 75·2	15·444 868·0 26·8 67·8
846·6	**847·6^5**	**847·5^5**	**847·0**	**847·3**
72·8 21·1 72·0	66·8 28·7 66·4	56·2 38·6 56·0	71·4 23·0 70·6	66·2 28·8 65·8
846·8	**847·6^5**	**847·3^5**	**847·0**	**847·4**

der zuerst abgewogenen Quantität Wasser zugefügt, bis das Cylinderglas nahezu gefüllt war.

3. Die Gewichtsbestimmung.

Die Empfindlichkeit der Wage war ± 6 Skalenteile für 1 mg. In jeder Lösung wurde das Gewicht des gläsernen Ballons dreimal bestimmt, indem wir jedesmal fünf Umkehrpunkte beobachteten. Der Ablesung nach war diese Gewichtsbestimmung deshalb äusserst genau. Eine Schwierigkeit aber bot die Temperatur, die nicht konstant zu erhalten war; diese Messungen fanden nämlich in einem nach den Norden gehenden Zimmer während der Monate Juni und Juli statt; die Zimmertemperatur stieg deshalb langsam im Laufe des Tages. Dadurch stieg auch, freilich sehr langsam und regelmässig, wegen der grossen Menge Wasser im äusseren Glas, die Temperatur der Lösung. Vor und nach jeder Gewichtsbestimmung wurde deshalb tüchtig gerührt und die Temperatur abgelesen. Auch das Wasser im äusseren Fass wurde von Zeit zu Zeit gerührt.

Der Verlauf der Temperatur ergiebt sich am deutlichsten aus nebenstehenden Beobachtungen für die ersten Lösungen von $Mg(NO_3)_2$, die vollständig verzeichnet sind, um zugleich deutlicher die Beobachtungsweise und den Verlauf des Nullpunktes der Wage zu zeigen.

Zwischen je zwei Lösungen verlief einige Zeit zur Abwägung der konzentrierten Lösung und zur Vermischung dieser mit der schon bestehenden zu einer homogenen Masse. Daher ergaben sich grössere Temperaturdifferenzen zwischen aufeinander folgenden Konzentrationen.

Obige Vertikalreihen fangen an und enden jedesmal mit dem Nullpunkt der Wage. In obiger Tabelle sind nicht die Gramme verzeichnet, welche sich in den ersten drei Reihen auf 23 und in den letzten zwei auf 22 beliefen.

In umstehender Tabelle für $^1/_2\, Mg(NO_3)_2$ (S. 106) ist eine Korrektion für den Draht, welche mit dem Ballon mitgewogen wurde, angebracht worden.

In der dritten Vertikalreihe steht das Gewicht des Ballons in der Lösung auf 16° reduziert. Hierzu wäre die Ermittelung der scheinbaren Gewichtszunahme pro Grad des Ballons in jeder Lösung notwendig gewesen. Wir bestimmten diese nur für Wasser und die konzentrierteste Lösung und interpolierten dazwischen die für die anderen Lösungen.

Wir sehen deshalb, dass obige Zahlen bis auf 0·1 mg übereinstimmen, und 0·1 mg ändert die Dichte noch um kein 0·000001. Der Ballon wog nämlich im luftleeren Raum 185·422 g; im Wasser von 16° durchschnittlich 23·197 ± 1·5 mg bei einem Volumen von 162·598 ccm bei 16°.

Soviel wie möglich ist dafür Sorge getragen worden, dass alle Beobachtungen zwischen 15° und 17° stattfinden konnten.

c	t	Gewicht des Ballons bei t^{0}	Gewicht des Ballons bei 16°
0	15·122 126 130	23·17699 714 716	23·19718 24 17
0·8099	15·158 162 165	23·07076 089 106	23·09013 16 27
1·5621	15·196 202 206	22·97533 52 67	22·99382 88 93
3·3398	15·273 281 288	22·76813 31 52	22·78536 35 39
7·4410	15·432 437 442	22·28744 49 59	22·30136 28 26
15·161	15·502 506 511	21·37533 56 63	21·38828 40 34
29·356	15·580 582 582	19·68425 46 38	19·69635 50 42
58·353	15·667 665 665	16·15655 37 37	16·16804 793 793
81·025	15·711 709 707	13·32682 64 60	13·33838 28 28
81·025 (folgender Tag)	15·205 17·745 22·430	13·3087 } 40·2 4108 } 49·6 6434 }	scheinbare Gewichtszunahme pro Grad

4. Resultate.

In der ersten Tabelle findet man die Resultate der Dichtebestimmungen zusammengestellt. In der ersten Vertikalreihe die Konzentration c; in der dritten das Gewicht des Ballons in der Lösung bei der in der zweiten genannten Temperatur, beide der Mittelwert von drei Zahlen; in der vierten dieses Gewicht auf 16° reduziert, in der fünften die Dichte der Salzlösung bei 16°, die des Wassers von 16° = 1 gesetzt; in der sechsten Reihe die spezifische Verdichtung $\frac{m(d-1)}{cd}$ für 1 g-M. pro Liter und in der letzten das Molekularvolumen φ.

Tabelle 1.

e	t	g_t	g_{16}	d_{16}	$\frac{m}{cd}(d-1)$	φ
NH_4NO_3						$m = 79·90$
0	15·533	23·18579	23·19663	1·000000		
0·6419	15·561	23·14252	23·15270	1·000271	0·03368	46·22
1·4101	15·615	23·09138	23·10039	1·000593	0·03359	46·30
2·7501	15·709	23·00260	23·00953	1·001153	0·03347	46·43
5·4890	15·773	22·81795	22·82351	1·002300	0·03334	46·56
11·7981	15·799	22·39387	22·39920	1·004916	0·03313	46·77
23·448	15·808	21·60793	21·61359	1·009758	0·03293	46·97
47·950	15·775	19·95174	19·95995	1·019952	0·03261	47·29
folgender	15·200	19·9323	36·5 mg per Grad			
Tag	18·560	20·0550				
$^1/_2(NH_4)_2SO_4$						$m = 65·92$
0	16·425	23·27877	23·19600	1·000000		
0·5514	16·482	23·15090	23·13972	1·000347	0·04146	24·46
1·1251	16·528	23·09420	23·08184	1·000704	0·04120	24·72
2·3114	16·619	22·97788	22·96302	1·001436	0·04090	25·02
4·5840	16·703	22·75528	22·73799	1·002823	0·04039	25·53
10·0893	16·792	22·22852	22·20753	1·006093	0·03957	26·35
20·0138	16·880	21·27159	21·24563	1·012023	0·03913	26·79
40·5236 [1]	16·291	19·29402	19·28354	1·024117	0·03831	27·61
56·8536	16·391	17·74660	17·73057	1·033690	0·03779	28·13
NH_4Cl						$m = 53·38$
0	15·862	23·19520	23·19837	1·000000		
0·4431	15·921	23·17226	23·17408	1·000150	0·01804	35·34
0·9061	16·044	23·15001	23·14898	1·000304	0·01793	35·45
1·8085	16·180	23·10425	23·10002	1·000606	0·01788	35·50
3·5947	16·312	23·01185	23·00442	1·001196	0·01773	35·65
7·7845	16·441	22·79376	22·79376	1·002562	0·01752	35·86
15·3425	16·666	22·40594	22·40594	1·004994	0·01729	36·09
31·2364	16·900	21·60030	21·60030	1·010018	0·01695	36·43
folgender	17·032	21·59708	30·1 mg per Grad			
Tag	19·789	21·68009				
$^1/_2\,Mg(NO_3)_2$						$m = 74·035$
0	15·126	23·17710	23·19720	1·000000		
0·8099	15·162	23·07090	23·09019	1·000660	0·06031	13·73
1·5621	15·201	22·97551	22·99388	1·001253	0·05932	14·72
3·3398	15·281	22·76832	22·78537	1·002539	0·05613	17·91
7·4410	15·437	22·28751	22·30130	1·005523	0·05464	19·40
15·161	15·506	21·37551	21·38834	1·011151	0·05385	20·19
29·356	15·581	19·68436	19·69642	1·021580	0·05327	20·77
58·353	15·666	16·15643	16·16799	1·043329	0·05269	21·35
81·025	15·709	13·32669	13·33831	1·060773	0·05235	21·69
folgender	15·205	13·3087	40·2 mg per Grad			
Tag	17·745	13·4108	49·6 mg per Grad			
	22·430	13·6434				

[1]) Die Lösung ist über Nacht stehen geblieben; daher dieser Unterschied in der Beobachtungstemperatur.

c	t	g_t	g_{16}	d_{16}	$\frac{m}{cd}(d-1)$	φ
$^1/_2\, MgSO_4$ [1]						$m = 60·055$
0	16·259	23·20181	23·19585	1·000000		
0·5368	16·280	23·10992	23·10342	1·000570	0·06371	— 3·65
1·0917	16·284	23·01476	23·00811	1·001157	0·06359	— 3·53
„	17·470	23·04520	23·01080	1·001141	0·06359	— 3·53
2·1076	17·588	22·87122	22·83343	1·002234	0·06352	— 3·46
4·1367	17·698	22·52820	22·48660	1·004372	0·06320	— 3·14
9·0608	15·483	21·63754	21·65098	1·009523	0·06252	— 2·46
18·0846	15·588	20·10908	20·12103	1·018954	0·06177	— 1·71
37·1342	15·717	16·86190	16·87181	1·038983	0·06068	— 0·62
52·1362	15·825	14·28800	14·29500	1·054867	0·05991	+ 0·15
$^1/_2\, MgCl_2$						$m = 47·515$
0	16·283	23·20272	23·19621	1·000000		
0·4400	16·308	23·14295	23·13584	1·000372	0·04017	7·35
0·8801	16·352	23·08414	23·07594	1·000741	0·04000	7·52
1·7780	16·415	22·96404	22·95425	1·001458	0·03980	7·72
3·4533	16·495	22·73961	22·72773	1·002888	0·03962	7·90
7·4691	16·602	22·20232	22·18727	1·006219	0·03932	8·20
14·7187	16·734	21·23150	21·21144	1·012235	0·03902	8·50
29·6307	16·928	19·22701 }	19·19778	1·024647	0·03858	8·94
„	21·134	19·35964 }	31·5 mg per Grad			
$^1/_2\, Zn(NO_3)_2$						$m = 94·44$
0	16·246	23·20148	23·19593	1·000000		
0·9950	16·257	23·06988	23·06389	1·000814	(0·07719)	(17·25)
2·0061	16·279	22·93547	22·92889	1·001646	0·07737	17·07
4·1535	16·315	22·64984	22·64219	1·003413	0·07731	17·10
8·1824	16·371	22·11313	22·10367	1·006733	0·07719	17·25
17·776	16·483	20·82459	20·81087	1·014702	0·07698	17·46
34·592	16·571	18·52797	18·50924	1·028890	0·07666	17·78
68·678	16·728	13·71361 }	13·68252	1·058644	0·07618	18·26
„	20·500	13·87480 }	42·7 mg per Grad			
$^1/_2\, ZnCl_2$ [2]						$m = 67·92$
0	14·769	23·16893	23·19724	1·000000		
0·5994	14·853	23·07993	23·10643	1·000560	0·06339	4·53
2·3163	14·969	22·82183	22·84637	1·002163	0·06328	4·64
5·0406	15·125	22·41227	22·43351	1·004708	0·06314	4·78
9·8988	15·322	21·68032	21·69774	1·009243	0·06284	5·08
19·4914	15·585	20·22840 }	20·24019	1·018228	0·06238	5·54
„	19·358	20·33502 }	28·4 mg per Grad			

[1]) $MgSO_4$ wurde zuerst behandelt; dadurch war ich mehrere Tage damit beschäftigt. Die beiden Gewichtsbestimmungen in der Lösung $c = 1·0917$ fanden u. a. einige Tage nacheinander statt; diese Änderung haben wir einer Änderung von c zugeschrieben. Dies ist beachtet bei Bestimmung der folgenden c.

[2]) Am Ende der Wägung zeigte sich die Lösung ein wenig trübe (Seite 103 Anm. [2])); demnach ist ein kleiner Fehler in der Dichte wahrscheinlich.

c	t	g_t	g_{16}	d_{16}	$\frac{m}{cd}(d-1)$	φ
KCl						$m = 74·38$
0	18·202	23·25143	23·19858	1·000000		
0·7140	18·268	23·17871	23·12337	1·000464	0·04827	26·11
1·5042	18·335	23·09837	23·04046	1·000975	0·04815	26·23
3·0724	18·414	22·93766	22·87562	1·001991	0·04810	26·28
8·3165	18·502	22·39532	22·32401	1·005391	0·04796	26·42
15·762	18·591	21·08065	32·3 mg per Grad			
[1]) „	21·015	21·15903				
LiNO₃						$m = 69·07$
0	17·543	23·23085	23·19555	1·000000		
4·8526	17·606	22·83590	22·79495	1·002469	0·03506	34·01
10·9128	17·716	22·34420	22·29529	1·005549⁵	0·03493	34·14
17·9016	17·832	21·77633	21·71716	1·009113	0·03484	34·23
„	21·584	21·89754	32·3 mg per Grad			
½ Li₂SO₄						$m = 55·06$
0	17·461	23·23018	23·19658	1·000000		
2·9198	17·572	22·81432	22·77659	1·002589	0·04870	6·36
16·0461	17·839	20·96504	20·91042	1·014093	0·04768	7·38
„	22·480	21·10268	29·7 mg per Grad			
LiCl						$m = 42·48$
0	18·133	23·24663	23·19757	1·000000		
2·3923	18·218	23·02737	22·96970	1·001405	0·02491	17·57
6·2360	18·306	22·67735	22·60586	1·003647	0·02476	17·72
10·1093	18·420	22·32748	22·23697	1·005921	0·02474	17·74
„	22·370	22·44889	37·4 mg per Grad			

Das Gewicht des Ballons in Wasser verschiedener Temperatur.

t	g_t	
18·532	23·25607	zwischen 14° und 18° 22·3 mg Zunahme pro Grad
14·616	32·16869	zwischen 18° und 23° 24·1 mg „ „ „
22·168	23·34382	

Diese Gewichtszunahme berechnen wir auch noch aus voriger Tabelle aus g_t für $c = 0$, welche z. B. vorkommen bei der Serie von $ZnCl_2$ und *LiCl* und bei der von *KCl* und $Mg(NO_3)_2$. Hierfür finden wir resp. von 14°—18° 23·7 und 24·2 mg.

Wir nehmen daher den mittleren Wert 23 mg pro Grad Temperatursteigerung. Nur bei *KCl* und *LiCl*, deren Temperatur höher war als 18°, nahmen wir 24 mg.

[1]) Hierbei muss ein Irrtum vorliegen; wir benutzen nur den Temperaturkoëffizienten 32·3 mg für $c = \pm 16$.

Am Ende jeder Serie ist diese Gewichtszunahme angegeben für die konzentrierteste Lösung. Für $MgSO_4$ ist sie berechnet aus Kohlrausch' und Hallwachs' Angaben, und für $(NH_4)_2SO_4$ nahmen wir den Mittelwert aus all den anderen dafür.

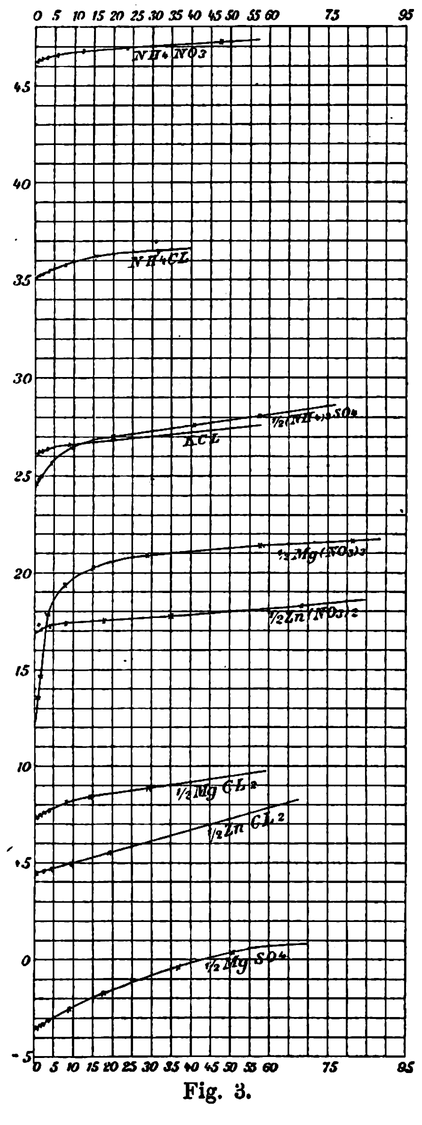


Fig. 3.

Aus der letzten Vertikalreihe der Tabelle 1 ersehen wir deshalb, dass bei allen hier vorkommenden Salzen φ ohne Ausnahme mit der Konzentration zunimmt, wenn auch in verschiedenem Grade. Einige, als $ZnCl_2$ und $Zn(NO_3)_2$, nehmen von Anfang bis zu Ende regelmässig zu, während die anderen im Anfang eine stärkere Steigung zeigen; dies ist besonders stark bei $(NH_4)_2SO_4$ und $Mg(NO_3)_2$. Eine deutliche Übersicht hiervon geben die graphischen Darstellungen in Figur 3 mit den abgerundeten Zahlen von c als Abscissen und den φ's als Ordinaten. Der Verlauf der Linie für $Mg(NO_3)_2$ ist sehr auffallend.

Diese graphischen Linien haben überdies dazu gedient, die Werte von φ zu interpolieren, für die im optischen Teil vorkommenden Konzentrationen. Weiter berechnete ich die zugehörigen Werte von $\frac{mv}{p} \cdot 10^3$ und schliesslich $mR = \frac{mv}{p} \cdot 10^3 + {}^1/_3 \varphi$. Dies alles findet man zurück in der nebenstehenden Tabelle 2.

Aus der Tabelle 2 ersehen wir, dass bei weitem die meisten Salze in der Grösse mR eine Steigung zeigen bei der Verdünnung, wenn diese Steigung auch gering ist, wenn wir sie vergleichen mit der in $\frac{mv}{p}$. Für $MgSO_4$ finden wir, gleich Hallwachs, mR konstant, während der Mittel-

Tabelle 2.

c	φ	$\frac{mv}{p} \cdot 10^8$	mR	c	φ	$\frac{mv}{p} \cdot 10^8$	mR
$NH_4.NO_3$				$^1/_2(NH_4)_2SO_4$			
0·6201	46·20	10·64	26·04	1·0475	24·66	11·72	19·94
1·2405	46·26	10·47	25·89	2·0950	24·90	11·49	19·79
2·4903	46·39	10·33	25·79	4·1181	25·32	11·38	19·82
4·9750	46·58	10·21	25·74	10·988	26·40	11·20	20·00
9·9485	46·73	10·11	25·69	32·964	27·30	10·77	19·87
19·9345	46·90	10·00	25·63	65·933	28·35	10·35	19·80
39·780	47·19	9·90	25·63				
NH_4Cl				$^1/_2 Mg(NO_3)_2$			
0·8790	35·40	10·86	22·66	0·6066	13·50	12·43	16·93
1·6756	35·49	10·78	22·61	1·1902	14·40	12·36	17·16
3·4440	35·64	10·67	22·55	2·4036	16·50	12·25	17·75
6·6680	35·82	10·55	22·49	4·7993	18·60	12·12	18·32
13·343	36·00	10·46	22·46	9·5956	19·70	11·95	18·52
21·231	36·21	10·40	22·47	19·211	20·43	11·71	18·52
53·357	36·60	10·23	22·43	38·356	21·03	11·31	18·32
				76·940	21·66	11·08	18·30
$^1/_2 MgSO_4$ [1])				$^1/_2 MgCl_2$			
0·4171	—3·69	12·95	11·72	0·3774	7·30	12·78	15·21
0·9408	—3·58	12·86	11·67	0·7430	7·45	12·48	14·96
1·8640	—3·45	12·78	11·63	1·4922	7·62	12·25	14·79
3·718	—3·17	12·70	11·64	2·9720	7·83	12·13	14·74
7·480	—2·66	12·50	11·61	5·9986	8·09	12·02	14·72
14·840	—1·96	12·21	11·56	11·869	8·40	11·90	14·70
29·851	—1·00	11·92	11·59	22·698	8·73	11·76	14·67
60·044	+0·50	11·51	11·68	47·512	9·50	11·54	14·71
$^1/_2 Zn(NO_3)_2$ [2])				$^1/_2 ZnCl_2$			
0·8326	16·97	14·46	20·12	1·0283	4·53	14·48	15·99
1·6723	17·03	14·32	20·00	2·0687	4·62	14·29	15·83
3·3542	17·09	14·06	19·76	4·128	4·73	14·15	15·73
6·5191	17·20	13·96	19·69	8·249	4·96	14·03	15·68
13·455	17·35	13·87	19·65	16·489	5·40	13·81	15·61
29·736	17·70	13·72	19·62	32·822	6·24	13·59	15·67
53·800	18·10	13·68	19·71	65·760	7·93	13·03	15·67
107·42	18·60	13·50	19·70				
KCl				$LiNO_3$			
0·5841	26·03	10·70	19·38	4·3159	33·94	7·31	18·62
1·1662	26·13	10·53	19·24	17·110	34·23	7·28	18·69
2·3405	26·26	10·41	19·16	$^1/_2 Li_2SO_4$			
9·3218	26·42	10·28	19·04	3·4454	6·39	10·11	12·24
37·144	26·97	9·92	18·91	13·612	7·20	9·83	12·23
				$LiCl$			
				2·6396	17·60	8·82	14·69
				10·542	17·80	8·67	14·60

[1]) Wir benutzen im Folgenden nicht diese Werte von mR, sondern die, welche im optischen Teil auf Seite 101 vorkommen.

[2]) Beim Konstruieren der graphischen Darstellung fällt $\varphi = 17·25$ für $c = 0·9950$ in der Tabelle 1 ausserhalb der Linie; diese bleibt daher weg.

wert etwas kleiner ist; dies ist sehr gut daraus zu erklären, dass das Gewicht des Wassers nicht genau bekannt war.

Einen eigentümlichen Verlauf von mR zeigt $Mg(NO_3)_2$; während dies nämlich von $v = 1$ bis $v = 32$ ungefähr konstant bleibt, sinkt es bei grösserer Verdünnung beträchtlich, eine Abweichung, die bis jetzt nur bei diesem Salze beobachtet worden ist und dem eigentümlichen Charakter von φ zugeschrieben werden muss.

Ebenso wie früher vergleichen wir auch jetzt die Molekularrefraktionen der verschiedenen Salze unter einander, und zwar, indem wir den Mittelwert von mR der Tabelle 2 nehmen; in untenstehenden Tabellen 3, 4 und 5 sind auch aufgenommen die Angaben von Hallwachs[1]) und Le Blanc[2]), sofern sie dieselben Säureradikale enthalten, wie die von uns untersuchten Salze.

Bei den Li-Salzen sind Borgesius' Angaben benutzt, was den optischen Teil angeht.

Tabelle 3.

	HN_4	$^1/_2 Mg$	$^1/_2 Zn$	Li	Na	K	H
Cl	22·5	14·8	15·7	14·7	15·8	19·1	14·5
NO_3	25·8	18·0	19·8	18·7	18·8	22·2	17·6
$^1/_2 SO_4$	19·9	12·1	13·9	12·2	13·2	16·5	11·5

Tabelle 4.

	HN_4	$^1/_2 Mg$	$^1/_2 Zn$	Li	Na	K	H
$Cl-^1/_2 SO_4$	2·6	2·7	1·8[3])	2·5	2·6	2·6	3·0
$NO_3-^1/_2 SO_4$	5·9	5·9	5·9	6·5	5·6	5·7	6·1
NO_3-Cl	3·3	3·2	4·1	4·0	3·0	3·1	3·1

Tabelle 5.

	Cl	NO_3	$^1/_2 SO_4$
$NH_4-^1/_2 Mg$	7·7	7·8	7·8
$NH_4-^1/_2 Zn$	6·8[3])	6·0	6·0
NH_4-Li	7·8	7·1	7·7

[1]) Wied. Ann. 53, 9 und 10: $NaCl$, HCl, H_2SO_4.

[2]) Diese Zeitschrift 4, 557 und 559 (1889): HNO_3, $NaNO_3$, Na_2SO_4, KCl, KNO_3, K_2SO_4. Beim Nachrechnen der Zahlen, welche Le Blanc für MR angiebt, fand ich hin und wieder grosse Abweichungen; u. a. für Na_2SO_4 von 4·76% erhielt ich 22·64, von 6·46% 27·75, d. h. resp. 15% kleiner und 5% grösser als Le Blanc angiebt (Hallwachs, 53, 12 Fussnote). Darum benutzen wir nur die konzentrierteste, bei welcher meine Berechnung mit seiner Angabe stimmte. Für KNO_3 fand ich 24·46, d. h. eine Differenz von 10%; vielleicht sind n oder d falsch angegeben; wir benutzen Le Blancs Angaben bei 20°; eine Reduktion auf 16° ist unnötig.

[3]) Der Wert von mR für $ZnCl_2$ ist ein wenig zu klein; vergl. die Anmkg. [2]) auf Seite 108.

	Cl	NO_3	$^1/_2 SO_4$
$NH_4—Na$	6·7	6·9	6·7
$NH_4—K$	3·4	3·6	3·4
$NH_4—H$	8·0	8·2	8·4
$K—Na$	3·3	3·3	3·3

Auch in diesen Tabellen 4 und 5 sind wiederum die Zahlen jeder Horizontalreihe dieselben und zwar ohne Ausnahme; sogar die *Li*-Salze, die früher ganz ausser Betracht gelassen werden mussten, passen sehr gut in diese Tabelle.

Aus der letzten Reihe der Tabelle 5 folgt, dass die Molekularrefraktion, in diesem Mass ausgedrückt, nicht für die *K*- und *Na*-Salze ungefähr dieselbe ist, wie u. a. Borgesius und Bender für die von ihnen angenommene Grösse fanden.

Endresultat.

Wenn wir $\frac{mv}{p}$ das Molekularbrechungsvermögen des im Wasser gelösten Salzes nennen, so finden wir, dass es eine konstitutive Eigenschaft ist. Rationeller ist es aber, dafür die früher berechnete Grösse mR zu nehmen, welche sich ungefähr konstant zeigt. Die geringe Steigung welche in den meisten Fällen noch bestehen bleibt, würde noch kleiner sein, wenn wir für das spezifische Brechungsvermögen die $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$-Formel benutzt hätten. Wir berechneten mittels dieser Formel, welche Hallwachs hierfür angiebt, die mit mR übereinstimmenden Werte mR', u. a. für die Verdünnungen 1, 64 und 128 von $^1/_2 MgCl_2$ und fanden resp. $mR = 8{\cdot}40$, $8{\cdot}53$, $8{\cdot}66$.

Auch beim Suchen nach einem gewissen Zusammenhang zwischen Refraktion und chemischer Zusammensetzung ist mR als Mass für die Molekularrefraktion dem von $\frac{mv}{p}$ oder $\frac{mv}{c}$ bei weitem vorzuziehen. Im letzteren Falle verglichen wir Lösungen, welche äquivalente Gewichte verschiedener Salze enthielten, und fanden im allgemeinen konstante Differenzen, sowohl für die Atomrefraktionen der Metalle als für die Molekularrefraktionen der Säureradikale. Hierbei kamen aber Abweichungen vor, einige selbst so gross, dass diese Fälle ausser Betracht bleiben mussten, was vielleicht dem Umstand zuzuschreiben ist, dass wir die Salze verglichen bei verschiedenem Grad der Dissociation. Diese Schwierigkeit fällt fort, wenn wir die Grösse mR vergleichen, welche bei verschiedenem Grad der Dissociation nahezu konstant bleibt. In diesem Falle finden wir denn auch ohne Ausnahme eine sehr genaue Bestätigung obiger Regel.

Leiden, Juli 1897.

Ueber die Absorption des Stickoxyduls in wässrigen Lösungen verschieden dissociierter Stoffe.

Von

Walther Roth.

Systematische Untersuchungen über die Absorption von Gasen in Salzlösungen sind bisher von Raoult[1]), Setschenow[2]), Steiner[3]) und Gordon[4]) ausgeführt worden, von früheren kleineren Arbeiten, die häufig Ziele rein praktischer Natur verfolgten, abgesehen.

Die umfassenden Arbeiten von Raoult und Setschenow sind schwer zu diskutieren, weil die untersuchten Gase, Kohlendioxyd, bezw. Ammoniak, sicher in vielen Fällen auf die gelösten Körper chemisch eingewirkt haben.

Steiner arbeitete mit Wasserstoff; bis auf eine Ausnahme, Rohrzucker, untersuchte er nur Lösungen stark dissociierter Salze der ersten Gruppen des periodischen Systems.

Gordon wendete Stickoxydul an; seine Untersuchungen beziehen sich durchweg auf Lösungen guter Elektrolyte, Chloride und Sulfate der Alkali- und Erd-Alkaligruppe.

Aus den Zahlen von Steiner und Gordon konnte Herr Professor Jahn[5]) folgendes rein empirische Gesetz ableiten: die Erniedrigung des Absorptionskoëffizienten (α') einer Lösung gegen den des reinen Wassers (α) ist der Anzahl der Grammmolekeln gelösten Stoffes in der Volumeinheit (M), zur $^2/_3$ Potenz erhoben, proportional, also:

$$\frac{\alpha - \alpha'}{M^{2/3}} = \text{Konst.}$$

Die Gordonschen Zahlen schliessen sich dieser Gesetzmässigkeit innerhalb weiter Grenzen, etwa für halb- bis dreifach normale Lösungen, ziemlich streng an. Für die Steinerschen Daten ist die Übereinstim-

---

[1]) Ann. chim. phys. (5) 1, 262 (1874).

[2]) Mém. de l'ac. des sc. de St. Petersbourg 22, 6 (1875); 34, 3 (1886); 35, 7 (1887); Bull. de l'acad. 22 (1877); Nouv. Mém. de la soc. imp. des sc. de Moscou 15, 6 (1889); Diese Zeitschr. 4, 117 (1889); Ann. chim. ph. 25 (1892).

[3]) Wied. Ann. 52, 275 (1894).

[4]) Diese Zeitschr. 18, 1 (1895).

[5]) Diese Zeitschr. 18, 8 (1895).



mung nicht besonders gut, weil Steiner die Konzentrationen seiner Lösungen nur aus den Dichten interpolierte, teilweise ausserordentlich konzentrierte Lösungen untersuchte und vor allem, weil er die Absorptionskoëffizienten nach einer wohl nicht ganz einwandsfreien Methode von der Versuchstemperatur auf die Normaltemperatur von 15° umrechnete.

Die Gesetzmässigkeit $\frac{\alpha - \alpha'}{M^{2/3}} =$ Konst. muss so gedeutet werden, dass die Erniedrigung des Absorptionskoëffizienten der Anzahl der Salzmolekeln in der Einheit des Flüssigkeitsquerschnitts proportional ist.

Indessen theoretisch hat sich dieses Gesetz nicht ableiten lassen.

Wendet man die bekannten von Planck abgeleiteten Gleichgewichtsbedingungen auf das System: Wasser, gelöstes Salz, absorbiertes Gas in der flüssigen Phase, Wasserdampf, Gas in der gasförmigen Phase an, so wird man nach einer mir von Professor Jahn mitgeteilten Betrachtung auf eine Gesetzmässigkeit geführt, die für verdünnte Lösungen allgemein gültig sein müsste.

Die Plancksche Gleichgewichtsformel lautet bekanntlich:

$$\delta n \lg C + \delta n_1 \lg C_1 + \delta n_2 \lg C_2 + \ldots = \delta n \varphi + \delta n_1 \varphi_1 + \delta n_2 \varphi_2 + \ldots,$$

wo δn, δn_1, δn_2 die Änderungen der Anzahl der von den jeweiligen Verbindungen oder Elementen vorhandenen Molekeln, die Grössen C die molekularen Konzentrationen der bezüglichen Verbindungen oder Elemente bezeichnen.

Die Grössen
$$\varphi = s - \frac{u + pv}{T}$$

($s =$ Entropie, $u =$ Energie, $v =$ Volum einer Molekel)

hängen nur von der Temperatur und dem Druck ab, sind dagegen von den Konzentrationen vollkommen unabhängig

Betrachten wir das Gleichgewicht einer gesättigten wässrigen Lösung eines Gases mit dem Gase selbst und dem Wasserdampf.

Es sei C_0, bez. C_1 die Konzentration der Wasser-, bez. der Gasmolekeln in der flüssigen und C_0', bez. C_1' die bezüglichen Konzentrationen derselben Verbindungen in der gasförmigen Phase. Tritt eine Gasmolekel aus der gasförmigen Phase in die flüssige über, so muss, da

$$\delta n = 0,\ \delta n_1 = +1,\ \delta n' = 0,\ \delta n_1' = -1 \text{ ist:}$$
$$\lg C_1 - \lg C_1' = \varphi_1 - \varphi_1' \text{ sein.}$$

Dieselbe Beziehung muss offenbar gelten, wenn die flüssige Phase statt aus reinem Wasser aus der verdünnten Lösung einer nicht flüchtigen Substanz besteht. Bezeichnen wir in diesem Falle die bezüglichen Konzentrationen mit C_2, bez. C_2', die Planckschen Funktionen mit φ_2,

bez. φ_2', so muss wieder

$$\lg C_2 - \lg C_2', = \varphi_2 - \varphi_2' \text{ sein.}$$

Bestimmt man die Löslichkeit des Gases für den gleichen Partialdruck desselben und für dieselbe Temperatur, so ist $C_1' = C_2'$ und $\varphi_1' = \varphi_2'$, so dass wir durch Subtraktion der beiden Gleichgewichtsbedingungen erhalten:

$$\lg \frac{C_1}{C_2} = \varphi_1 - \varphi_2 = \frac{C_1}{C_2} - 1,$$

denn wir können, da sämtliche Gesetzmässigkeiten nur für verdünnte Lösungen gültig sind, die Reihenentwicklung für den Logarithmus mit dem linearen Gliede abbrechen. Da die Funktionen φ_1 und φ_2 nur von der Temperatur und dem Druck abhängen, von der Konzentration aber unabhängig sind, so muss auch

$$\varphi_1 = \varphi_2$$

sein, so dass wir erhalten $$\frac{C_1}{C_2} = 1$$

oder in Worten:

Die molekulare Konzentration eines Gases in gesättigter rein wässriger Lösung und in den verdünnten Auflösungen einer indifferenten Substanz muss, Gleichheit der Temperatur und des Partialdrucks des zu absorbierenden Gases vorausgesetzt, dieselbe sein.

Über die Natur des gelösten Stoffes sind keinerlei Voraussetzungen gemacht worden; also kann der Körper Elektrolyt oder Nichtelektrolyt sein.

Die Konzentration der gelösten Substanz fällt aus der Gleichgewichtsbedingung immer heraus, wobei vorausgesetzt ist, dass sich bei Elektrolyten die Dissociation nicht ändert, wenn Gas von der Salzlösung absorbiert wird. Diese Annahme darf man zweifellos machen.

Die Voraussetzungen, unter denen die obige Gesetzmässigkeit abgeleitet wurde, die also zugleich die Bedingungen für die Gültigkeit derselben geben, sind:

a. Das Gas darf auf das Lösungsmittel und den gelösten Stoff nicht chemisch einwirken.

b. Das Molekulargewicht des Gases muss in der flüssigen und in der gasförmigen Phase dasselbe sein.

c. Die als Absorptionsmittel verwendeten Lösungen müssen verdünnte sein, da nur für solche die Planckschen Formeln gültig sind.

Die erste und dritte Bedingung lässt sich durch passende Wahl des Gases und der Konzentrationen der angewendeten Lösungen jederzeit erfüllen.



Die Entscheidung darüber, wie weit die zweite Bedingung zutrifft ist Sache der Erfahrung, insofern die Übereinstimmung von Theorie und Experiment zugleich die Richtigkeit der gemachten Annahme erweist.

Auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Professor Jahn, unternahm ich es das oben abgeleitete Gesetz experimentell zu prüfen.

Die bisherigen Arbeiten bestätigen die Theorie in keiner Weise: selbst bei den verdünntesten Lösungen, welche Steiner und Gordon untersuchten, ist der Absorptionskoëffizient der Lösung 10 % kleiner als der des reinen Wassers. Die Ursache dieser Abweichung kann in der Konzentration oder der Natur der gelösten Stoffe liegen.

Ich musste also verdünntere Lösungen anwenden als Gordon und Steiner und vor allem die Untersuchung nicht auf Lösungen starker Elektrolyte beschränken. Eine Bemerkung Steiners gab mir hier einen wichtigen Fingerzeig: nach seinen Beobachtungen weichen die Absorptionserscheinungen beim Zucker vollständig von dem ab, was für Salze gefunden wurde.

Es lag also nahe in erster Linie Lösungen von Nichtelektrolyten, die bekanntlich besonders einfache Verhältnisse zeigen, zu untersuchen.

Als Gas benutzte ich Stickoxydul wie Gordon. Dies Gas ist bequem in grosser Menge darzustellen, es wird ziemlich stark absorbiert, so dass man mit relativ wenig Absorptionsflüssigkeit arbeiten kann; und eine chemische Einwirkung auf die gelösten Stoffe, welche ich anwandte, Harnstoff, Oxalsäure, Natriumchlorid, Phosphorsäure und Glycerin, ist wohl gänzlich ausgeschlossen.

Aus dem Verzeichnisse der untersuchten Substanzen geht hervor, dass ich mich bemüht habe, Körper von möglichst verschiedenem Charakter zu bearbeiten: von dem fast vollständig dissociierten Natriumchlorid zu den Nichtelektrolyten Harnstoff und Glycerin.

Als Absorptionsapparat benutzte ich den von Timofejew[1]) beschriebenen Ostwaldschen, mit dem schon Steiner und Gordon gearbeitet haben.

Die Horizontaläste beider Dreiweghähne verband ich durch einen dicken Kautschukschlauch von sehr geringem Lumen. Derselbe absorbierte zwar eine gewisse Menge Gas; aber das in einer Stunde absorbierte Volumen, das ich fast nach jedem Versuch bestimmte, blieb während der ganzen Arbeit konstant.

---

[1]) Diese Zeitschr. 6, 141 (1890).



Die gefundenen Absorptionskoëffizienten sind also um einen gewissen kleinen Betrag zu gross.

Da ich aber den Absorptionskoëffizienten für reines Wasser (α) in genau der gleichen Weise bestimmte, wie den für die Lösungen (α'), so sind die Werte von $\alpha - \alpha'$ und, wenn α und α' annähernd gleich sind, auch die von $\frac{\alpha}{\alpha'}$ von jenem Fehler frei; und nur auf diese Grössen kommt es an.

Die Gasbürette war Teilstrich für Teilstrich durch Auswägen mit Quecksilber mehrfach kalibriert worden. Einem Centimeter der Teilung entsprachen ca. 4·7 ccm. Der Fehler der Kalibrierung beläuft sich höchstens auf ein Drittelprozent.

Am Absorptionsgefässe musste der Dreiweghahn einige Male erneuert werden, und das Volumen änderte sich infolge der Reparaturen ein wenig, es schwankte zwischen 80·2 und 81·9 ccm. Nach jeder Veränderung wurde das Volumen durch viermaliges Auswägen mit Wasser von Zimmertemperatur bestimmt. Die Einzelwerte differieren nur sehr wenig, wie folgendes Beispiel zeigt:

81·900 ccm
81·885
81·884
81·904
Mittel: 81·893 ccm

Zur Messung der Temperatur der Luft und des Wasserbades, in welchem das Absorptionsgefäss geschüttelt wurde, dienten zwei in $^1/_{10}{}^0$ geteilte Thermometer, für welche durch Vergleichung mit einem Normalthermometer die Korrektionen Grad für Grad bestimmt waren.

Das Gas wurde aus reinem umkrystallisierten Ammoniumnitrat dargestellt. Die Retorte wurde in einem Bad aus Woodschem Metall auf höchstens 245° erhitzt und der Gasstrom über eine Stunde in scharfem Tempo gehalten, ehe man zur Füllung der Bürette schritt.

Die Schmelze des Salzes war stets farblos und frei von Nitrit oder leicht zersetzlicher organischer Substanz, so dass eine Verunreinigung des Gases durch Stickstoff oder Kohlenoxyd ausgeschlossen ist.

Das Gas wurde nach der Kondensation der Hauptmenge des Wassers mit Kalilauge, Ferrosulfatlösung und Chlorcalcium behandelt.

Es wurde darauf geachtet, dass die Gasentwicklung jedesmal in genau der gleichen Weise — gleich lange, gleich stark und bei derselben Temperatur von 240° — vor sich ging, so dass die Versuche jedenfalls immer mit fast reinem Stickoxydul von derselben Zusammensetzung ausgeführt wurden.



Vor dem Füllen mit Gas wurden einige Tropfen Wasser über das Quecksilber in der Bürette gebracht, damit das Gas immer mit Wasserdampf von der jeweiligen Maximaltension gesättigt war.

Besonderes Gewicht wurde darauf gelegt, die als Absorptionsmittel zu benutzenden Lösungen vollkommen luftfrei zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden sie in einem starken Druckkolben, der mit einer sehr gut wirkenden Wasserluftpumpe mittels besten Druckschlauchs luftdicht verbunden war, auf $^2/_3$ ihres Volumens unter heftigem Saugen der Pumpe eingekocht. Diese Prozedur dauerte etwa $^3/_4$ Stunden.

Während die Lösung noch kochte und die Pumpe in vollem Gange war, wurde der Schlauch mit einem sehr kräftigen Schraubenquetschhahn und einem Stückchen Glasstab verschlossen. Die Lösung kühlte dann in Luft, später in Wasser, dann nochmals in Luft auf die Temperatur des Arbeitszimmers ab.

Beim Anschlagen der Flüssigkeit an die Glaswand gab es immer den bekannten scharfen, metallischen Klang, und auch durch andere Beobachtungen konnte ich mich von der vollkommenen Luftfreiheit der Lösung überzeugen.

Sämtliche untersuchte Lösungen vertrugen das intensive Kochen ohne Zersetzung.

Für jeden Versuch wurde frisch bereitetes Gas sowie eine frisch bereitete und ausgekochte Lösung benutzt.

Bezüglich der Analyse der als Absorptionsmittel verwendeten Lösung ist folgendes zu bemerken:

Der Harnstoff wurde nach Kjedahl mit konzentrierter Schwefelsäure ohne weiteren Zusatz zersetzt, das Ammoniak abgespalten und in titrierte Schwefelsäure übergetrieben; Oxalsäure wurde acidimetrisch, Natriumchlorid nach Volhard titriert. Die Phosphorsäure wurde mit Magnesiamischung gefällt. Stets wurden 3—4 Analysen derselben Lösung gemacht.

Für das Glycerin fand ich keine sichere und schnelle Bestimmungsmethode, ich war also auf die Berechnung der Konzentration aus den Dichten der Lösungen angewiesen. Drei verschiedene zuverlässige Tabellen standen mir dafür zu Gebote, zwei von Gerlach[1]), die Konzentrationen aus den Dichten bei 15° und 20° abgeleitet, und eine dritte von Nicol[2]), welche sich ebenfalls auf 20° beziehen. Selbstverständlich wurden die Tabellen auf Wasser von 4° umgerechnet. Es wurde das Mittel der drei Werte genommen.

[1]) Chem. Ind. 9 (1884).

[2]) Pharm. J. Trans. (3) 18, 302.



Bei Oxalsäure, Phosphorsäure und Natriumchlorid hatte ich zwischen meinen Analysenresultaten und den nach den Tabellen aus den Dichten berechneten Werten eine sehr gute Übereinstimmung gefunden, so dass ich auch einige Phosphorsäurelösungen nicht analysiert, sondern den Prozentgehalt aus den umgerechneten Tabellen mit einer ganz geringfügigen Korrektur abgeleitet habe. Es ist also anzunehmen, dass auch beim Glycerin, wo ich drei verschiedene, voneinander unabhängige Tabellen benutzen konnte, der Fehler in der Gehaltsbestimmung sehr klein ist.

Das spezifische Gewicht der Lösungen wurde mit einem verbesserten Sprengelschen Pyknometer bei 25, 20, 15, 10, 5° und der Temperatur, bei welcher das Absorptionsgefäss gefüllt war, bestimmt. Aus den Werten bei 25°, 15° und 5° berechnete ich die Interpolationsformel

$$d = a + b \,.\, t + c \,.\, t^2,$$

der sich die gefundenen Werte sehr gut anschlossen.

Sei V_0 das auf 0° reduzierte Gasvolumen vor der Absorption, V_0' dasselbe nach der Absorption, P und P' die zugehörigen Partialdrucke des Gases, und sei h die absorbierende Flüssigkeitsmenge, so ist der Absorptionskoëffizient

$$\alpha = \left[V_0 \frac{P}{P'} - V_0' \right] \frac{1}{h}.$$

Hierzu ist folgendes zu bemerken:

P ist einfach der Barometerstand, auf 0° reduziert, verringert um die Maximaltension des Wasserdampfes bei der betreffenden Zimmertemperatur. P' ist der auf das Volumen V_0' sich beziehende Druck des Gases.

V_0' setzt sich aber aus zwei Summanden zusammen, aus der Gasmenge in der Gasbürette und aus der im Absorptionsgefäss. Das Gas der Bürette steht unter dem Druck Barometerstand (bei 0°) minus Wassertension bei der Zimmertemperatur. Das Gas im Absorptionsgefäss hat eine andere Konzentration. Der ihm beigemengte Wasserdampf hat nicht die der Zimmertemperatur, sondern die der Temperatur des Bades entsprechende Tension, und bei Lösungen ist seine Tension noch in einem der Konzentration derselben entsprechenden Masse verringert. Streng genommen müsste man also die beiden Komponenten von V_0' auf den eindeutig bestimmten Druck P, der dem Volumen V_0 entspricht, umrechnen. Doch ist im Absorptionsgefäss und in der Gasbürette immer ziemlich die gleiche Menge Gas vorhanden, und man kann ohne grossen Fehler annehmen, dass die Gasmenge V_0' unter dem mittleren Druck P' steht. Ist die Tension des Wasserdampfes bei



Zimmertemperatur p_1, die Tension des Wasserdampfes über der Lösung p_2', der Barometerstand B_0, so ist

$$P' = B_0 - \frac{p_1 + p_2'}{2},$$

wo sich p_2' aus dem entsprechenden Dampfdruck des reinen Wassers an der Hand des Raoult-van't Hoffschen Gesetzes berechnet nach der

Formel
$$p_2' = p_2 \frac{M}{M + 18 \frac{ai}{100 - ai}}.$$

Hier bezeichnet M das Molekulargewicht des gelösten Stoffes, a den Gehalt der Lösung in Gewichtsprozenten und i den aus Leitfähigkeitsbestimmungen oder Gefrierpunktserniedrigungen abgeleiteten Dissociationsfaktor.

Der Wert von h ist aus der ausgelassenen Flüssigkeitsmenge, der Dichte der Lösung bei der Temperatur, wo das Absorptionsgefäss gefüllt wurde, der Dichte bei der Temperatur des Bades und aus dem Gesamtvolumen des Absorptionsgefässes einfach zu berechnen. Ist h bestimmt, so ergiebt sich daraus sofort das in dem Absorptionsgefäss vorhandene Gasvolumen.

Als Ausdehnungskoëffizient des Stickoxyduls wurde die gewöhnliche Grösse 0·003670 angesetzt.

Eine Korrektion wegen der geringen Volumänderungen der Glasgefässe durch die Temperatur, sowie wegen der Änderung von Volumen und Dampfspannung der Absorptionsflüssigkeit infolge der Gasaufnahme wurde nicht angebracht.

Besonderes Gewicht wurde darauf gelegt, den Absorptionskoëffizienten für reines Wasser genau zu messen, da diese Grösse in jeder einzelnen Berechnung mitspielt. Die von Bunsen und Carius[1]) bestimmten Werte konnte ich nicht ohne weiteres benutzen, da das Bunsensche Absorptiometer voraussichtlich andere Mängel gehabt hat als mein Apparat.

Es wurden fünf vollständige Versuchsreihen mit reinem Wasser angestellt; doch schienen mir nur zwei davon so zuverlässig zu sein, dass ich sie als Fundamentalzahl gebrauchen zu dürfen glaubte.

Das Mittel der drei anderen Versuche giebt ein etwa um 1 % zu kleines Resultat, während jene beiden Reihen im Durchschnitt nur um 0·2 % differieren.

---

[1]) Bunsen, Gasom. Methoden (2. Aufl.) 1877, S. 226.

Es sei noch bemerkt, dass die beiden zuverlässigen Reihen zu ganz verschiedenen Zeiten ausgeführt wurden, die eine ziemlich am Anfang, die zweite ganz am Schluss der Arbeit.

Bei der Berechnung wurden die von Rosetti bestimmten Dichten des Wassers benutzt.

Die gefundenen Zahlen sind folgende:

Reihe 1.		Reihe 2.	
24·68°	0·5796	24·72°	0·5798
21·66	0·6360	21·72	0·6379
15·77	0·7618	15·75	0·7753
11·87	0·8823	12·16	0·8754
6·26	1·0824	6·53	1·0680
3·43	1·2090	3·59	1·1994

Die Interpolationsformeln für die Absorptionskoëffizienten wurden stets nur aus drei Einzelversuchen berechnet, nicht, wie Bunsen es that, aus den Mitteln von drei benachbarten Werten.

Aus dem ersten, vierten und sechsten Wert der ersten Versuchsreihe ergiebt sich die Gleichung:

$$\alpha = 1{\cdot}3706 - 0{\cdot}049556\,t + 0{\cdot}0007093\,t^2,$$

die sich den Beobachtungen gut anschliesst:

Temperatur	beobachtet	berechnet
21·66°	0·6360	0·6300
15·77	0·7618	0·7655
6·26	1·0824	1·0882

Für die zweite Versuchsreihe ergiebt sich in derselben Weise die Formel:

$$\alpha = 1{\cdot}3645 - 0{\cdot}04844\,t + 0{\cdot}0006753\,t^2,$$

Temperatur	beobachtet	berechnet
21·72°	0·6379	0·6310
15·75	0·7753	0·7691
6·53	1·0680	1·0770

Zur bequemeren Vergleichung der beiden Reihen untereinander folgen hier die aus diesen beiden Interpolationsformeln für 25, 20, 15, 10 und 5° berechneten Werte:

Temperatur	Reihe 1	Reihe 2	Differenz	%
25°	0·5750	0·5756	0·0006	0·1
20	0·6632	0·6658	0·0026	0·4
15	0·7869	0·7898	0·0029	0·4
10	0·9460	0·9476	0·0016	0·2
5	1·1406	1·1392	0·0014	0·1
			Mittel:	0·2%



Die korrespondierenden Werte der beiden Versuchsreihen wurden kombiniert, und aus dem Mittel der Bestimmungen bei 24·7°, 15·8° und 3·5° folgt die Formel:

$$\alpha = 1{\cdot}3668 - 0{\cdot}04870\,t + 0{\cdot}00068145\,t^2.$$

Temperatur	beobachtet	berechnet
21·69°	0·6370	0·6311
12·02	0·8788	0·8799
6·40	1·0752	1·0830

Es ist von Interesse die aus dieser Formel abgeleiteten Werte mit den von Bunsen und Carius gefundenen zu vergleichen.

Temperatur	Bunsen	Roth
25°	0·5961	0·5752
20	0·6700	0·6654
15	0·7778	0·7896
10	0·9196	0·9479
5	1·0954	1·1403

Ähnliche Verhältnisse ergeben sich, wenn man nicht die von Bunsen angegebenen Zahlen benutzt, sondern die von Henrich[1]) aus den Bunsenschen Daten nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten.

Ich lasse nunmehr die Absorptionskoëffizienten der untersuchten Lösungen folgen, zunächst ohne Schlussfolgerungen zu ziehen.

Da der Versuch und der Kontrollversuch mit verschiedenen Konzentrationen angestellt wurden, und auch die Temperaturen nicht ganz genau eingehalten werden konnten, vergleiche ich die beiden Reihen durch Nebeneinanderstellung der für 25, 20, 15, 10 und 5° aus den Interpolationsformeln berechneten Werte.

I. Harnstoff, $CO(NH_2)_2$. $M = 60{\cdot}12$.

1 a. Prozentgehalt der Lösung: 3·288 %.

Dichte bei der Temperatur t:

$$d = 1{\cdot}01013 - 0{\cdot}000058765\,t - 0{\cdot}0000045803\,t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1{\cdot}3252 - 0{\cdot}046462\,t + 0{\cdot}0006493\,t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
24·40°	0·5781	—
20·01	0·6591	0·6555
14·59	0·7855	—
9·65	0·9369	0·9373
7·62	1·0092	1·0089
4·94	1·1114	—

[1]) Diese Zeitschr. 9, 442 (1892).

b. Prozentgehalt der Lösung: 3·336 %.
Dichte bei der Temperatur t:

$$d = 1{\cdot}01059 - 0{\cdot}00007987\,t - 0{\cdot}000003545\,t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1{\cdot}3141 - 0{\cdot}04637\,t + 0{\cdot}00066066\,t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
24·36°	0·5765	—
20·04	0·6501	—
14·54	0·7806	0·7796
9·54	0·9276	0·9318
5·24	1·0892	—

t	3·288 %	3·336 %	Mittel 3·312 %
25	0·5695	0·5678	0·5686
20	0·6557	0·6509	0·6533
15	0·7744	0·7672	0·7708
10	0·9253	0·9165	0·9209
5	1·1091	1·0988	1·1040

2 a. Prozentgehalt der Lösung: 4·670 %.
Dichte bei der Temperatur t:

$$d = 1{\cdot}01458 - 0{\cdot}00011876\,t - 0{\cdot}000003346\,t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1{\cdot}2920 - 0{\cdot}04236\,t + 0{\cdot}0005399\,t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
24·88°	0·5721	—
14·68	0·7864	—
4·65	1·1066	—

b. Prozentgehalt der Lösung: 4·963 %.
Dichte bei der Temperatur t:

$$d = 1{\cdot}01503 - 0{\cdot}00007098\,t - 0{\cdot}000004811\,t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1{\cdot}2927 - 0{,}04387\,t + 0{\cdot}00057684\,t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
24·48°	0·5643	—
20·04	0·6516	0·6472
14·66	0·7734	—
9·67	0·9177	0·9224
5·68	1·0621	—

c. Prozentgehalt der Lösung: 5·288 %.
Dichte bei der Temperatur t:

$$d = 1{\cdot}01640 - 0{\cdot}00007353t - 0{\cdot}000004942t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$1{\cdot}3217 - 0{\cdot}046054t + 0{\cdot}0006497t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
24·41°	0·5846	—
19·98	0·6699	0·6609
14·64	0·7867	—
9·53	0·9350	0·9418
5·53	1·0788	1·0869
3·54	1·1668	—

t	4·670%	4·963%	5·288%	Mittel 4·974%
25	0·5704	0·5539	0·5764	0·5669
20	0·6608	0·6460	0·6605	0·6558
15	0·7781	0·7644	0·7771	0·7732
10	0·9224	0·9117	0·9261	0·9201
5	1·0937	1·0878	1·1076	1·0964

3 a. Prozentgehalt der Lösung: 6·249%.
Dichte bei der Temperatur t:

$$d = 1{\cdot}01931 - 0{\cdot}0001160t - 0{\cdot}000003861t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1{\cdot}3063 - 0{\cdot}045862t + 0{\cdot}00063275t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
24·05°	0·5693	—
19·03	0·6627	—
14·37	0·7811	0·7779
10·45	0·8962	—

b. Prozentgehalt der Lösung: 6·483%.
Dichte bei der Temperatur t:

$$d = 1{\cdot}01964 - 0{\cdot}00010387t - 0{\cdot}0000042285t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1{\cdot}2917 - 0{\cdot}04482t + 0{\cdot}0006258t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
23·88°	0·5734	—
18·98	0·6712	0·6665
14·34	0·7777	—
10·54	0·8868	0·8888
5·85	1·0451	1·0509
1·54	1·2242	—

t	6·249%	6·483%	Mittel 6·366%
25°	0·5552	0·5623	0·5588
20	0·6422	0·6456	0·6439
15	0·7607	0·7602	0·7605
10	0·9110	0·9061	0·9086
5	1·0928	1·0832	1·0880

4 a. Prozentgehalt der Lösung: 7·262 %.

Dichte bei der Temperatur t:

$$d = 1{\cdot}02214 - 0{\cdot}0001099\,t - 0{\cdot}000004543\,t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1{\cdot}3393 - 0{\cdot}04750\,t + 0{\cdot}0006866\,t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
24·47°	0·5881	—
19·30	0·6830	0·6783
14·51	0·7946	—
10·47	0·9191	0·9172
7·63	1·0169	—

b. Prozentgehalt der Lösung: 7·330 %.

Dichte bei der Temperatur t:

$$d = 1{\cdot}02200 - 0{\cdot}00007845\,t - 0{\cdot}000005349\,t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1{\cdot}2872 - 0{\cdot}043684\,t + 0{\cdot}00058266\,t.$$

t	beobachtet	berechnet
24·38°	0·5685	—
19·18	0·6691	0·6637
14·47	0·7771	—
10·56	0·8924	0·8909
7·70	0·9854	—

t	7·262 %	7·330 %	Mittel 7·296 %
25°	0·5809	0·5595	0·5702
20	0·6639	0·6466	0·6553
15	0·7813	0·7630	0·7722
10	0·9330	0·9086	0·9208
5	1·1190	1·0833	1·1012

5 a. Prozentgehalt der Lösung: 9·931 %.

Dichte der Lösung bei der Temperatur t:

$$d = 1{\cdot}03007 - 0{\cdot}00015102\,t - 0{\cdot}000004114\,t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1{\cdot}2528 - 0{\cdot}040516\,t + 0{\cdot}0005196\,t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
24·50°	0·5721	—
19·33	0·6635	0·6637
14·62	0·7715	—
10·34	0·8915	0·8894
5·15	1·0578	—

b. Prozentgehalt der Lösung: 10·000 %.
Dichte der Lösung bei der Temperatur t:

$$d = 1{\cdot}03029 - 0{\cdot}00014818\,t - 0{\cdot}000004305\,t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1{\cdot}2772 - 0{\cdot}04381\,t - 0{\cdot}00062565\,t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
24·12°	0·5844	—
19·20	0·6758	0·6667
14·53	0·7727	—
10·61	0·8819	0·8838
6·67	1·0054	1·0128
3·74	1·1165	1·1221
2·75	1·1615	—

t	9·931 %	10·000 %	Mittel 9·966 %
25°	0·5647	0·5730	0·5689
20	0·6503	0·6512	0·6508
15	0·7620	0·7608	0·7614
10	0·8996	0·9017	0·9007
5	1·0632	1·0738	1·0685

II. Glycerin $C_3H_5(OH)_3$. $M = 92{\cdot}07$.

1 a. Prozentgehalt der Lösung: 3·376 %.
Dichte bei der Temperatur t:

$$d - 1{\cdot}00858 - 0{\cdot}000007042\,t - 0{\cdot}000005447\,t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1{\cdot}3205 - 0{\cdot}045803\,t + 0{\cdot}00060684\,t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
25·13°	0·5527	—
20·07	0·6451	0·6457
14·93	0·7719	—
10·31	0·9041	0·9128
5·35	1·0928	—

b. Prozentgehalt der Lösung: 3·544 %.
Dichte bei der Temperatur t:

$$d = 1{\cdot}00895 - 0{\cdot}000004004\,t - 0{\cdot}000005582\,t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1{\cdot}2906 - 0{\cdot}043676\,t + 0{\cdot}0005731\,t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
25·10°	0·5553	—
20·21	0·6429	0·6420
15·15	0·7604	—
10·11	0·8984	0·9076
5·03	1·0854	—

t	3·376 %	3·544 %	Mittel 3·460 %
25°	0·5547	0·5569	0·5558
20	0·6472	0·6463	0·6468
15	0·7700	0·7644	0·7672
10	0·9232	0·9111	0·9172
5	1·1067	1·0866	1·0967

2 a. Prozentgehalt der Lösung: 6·338 %.
Dichte bei der Temperatur t:

$$d = 1{\cdot}01611 - 0{\cdot}00003711\,t - 0{\cdot}0000052202\,t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1{\cdot}2709 - 0{\cdot}04242\,t + 0{\cdot}00053176\,t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
25·24°	0·5390	—
20·08	0·6347	0·6335
15·15	0·7503	—
10·07	0·8932	0·8976
5·03	1·0710	—

b. Prozentgehalt der Lösung: 7·114 %.
Dichte der Lösung bei der Temperatur t:

$$d = 1{\cdot}01810 - 0{\cdot}000046138\,t - 0{\cdot}0000050224\,t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1{\cdot}2285 - 0{\cdot}040685\,t + 0{\cdot}00052632\,t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
24·92°	0·5415	—
20·01	0·6242	0·6251
15·05	0·7354	—
9·94	0·8661	0·8761
4·96	1·0396	—

t	6·338 %	7·114 %	Mittel 6·726 %
25°	0·5427	0·5403	0·5415
20	0·6352	0·6253	0·6303
15	0·7542	0·7366	0·7454
10	0·8999	0·8743	0·8871
5	1·0721	1·0382	1·0552

3 a. Prozentgehalt der Lösung: 11·483 %.
Dichte bei der Temperatur t:

$$d = 1{\cdot}02926 - 0{\cdot}000084093\,t - 0{\cdot}0000047447\,t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha = 1{\cdot}1837 - 0{\cdot}04000\,t + 0{\cdot}00054926\,t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
24.88°	0.5285	—
19.98	0.6029	0.6038
15.07	0.7056	—
10.02	0.8336	0.8380
4.74	1.0064	—

b. Prozentgehalt der Lösung: 12.756 %.
Dichte bei der Temperatur t:

$$d = 1.03259 - 0.000094282t - 0.0000047244t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1.1833 - 0.03911t + 0.00051373t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
25.08°	0.5255	—
20.08	0.6056	0.6051
15.01	0.7120	—
9.67	0.8493	0.8531
4.90	1.0040	—

t	11.483%	12.756%	Mittel 12.120%
25°	0.5270	0.5266	0.5268
20	0.6034	0.6066	0.6050
15	0.7073	0.7122	0.7098
10	0.8386	0.8436	0.8411
5	0.9974	1.0006	0.9990

4 a. Prozentgehalt der Lösung: 16.175 %.
Dichte bei der Temperatur t:

$$d = 1.04145 - 0.00012475t - 0.000004543t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1.1375 - 0.036345t + 0.00044917t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
24.98°	0.5099	—
20.08	0.5916	0.5888
14.97	0.6941	—
9.84	0.8199	0.8234
4.82	0.9728	—

b. Prozentgehalt der Lösung: 16.313 %.
Dichte bei der Temperatur t:

$$d = 1.04192 - 0.0001389t - 0.000004059t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1.1243 - 0.037362t + 0.0005068t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
24.98°	0.5073	—
20.00	0.5768	0.5798

t	beobachtet	berechnet
15·15	0·6746	—
10·14	0·7953	0·7976
4·65	0·9615	—

t	16·175 %	16·313 %	Mittel 16·244 %
25°	0·5096	0·5070	0·5083
20	0·5903	0·5798	0·5851
15	0·6934	0·6779	0·6857
10	0·8190	0·8014	0·8102
5	0·9670	0·9502	0·9586

III. Oxalsäure, $(COOH)_2$. $M = 90{\cdot}02$.

1 a. Prozentgehalt der Lösung: 0·7746 %.

Dichte bei der Temperatur t: [$i = 1{\cdot}60$

$$d = 1{\cdot}00440 - 0{\cdot}000001414t - 0{\cdot}000005449t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1{\cdot}3667 - 0{\cdot}048565t + 0{\cdot}0006894t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
25·17°	0·5810	—
20·10	0·6714	0·6690
15·13	0·7897	—
10·12	0·9465	0·9458
5·13	1·1357	—

b. Prozentgehalt der Lösung: 0·8497 %.

Dichte bei der Temperatur t: [$i = 1{\cdot}59$

$$d = 1{\cdot}00453 + 0{\cdot}00003186t - 0{\cdot}0000064535t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1{\cdot}3759 - 0{\cdot}048714t + 0{\cdot}00066483t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
24·88°	0·5754	—
20·17	0·6719	0·6638
15·05	0·7933	—
9·94	0·9509	0·9574
4·94	1·1514	—

t	0·7746 %	0·8497 %	Mittel 0·8122 %
25°	0·5835	0·5736	0·5786
20	0·6712	0·6675	0·6694
15	0·7932	0·7948	0·7940
10	0·9500	0·9552	0·9526
5	1·1411	1·1489	1·1450

2 a. Prozentgehalt der Lösung: 3·326 %.
Dichte bei der Temperatur t: [$i = 1·24$

$$d = 1·01754 - 0·000047524t - 0·000005253t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1·3178 - 0·046596t + 0·0006572t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
25·11°	0·5621	—
20·05	0·6482	0·6478
15·09	0·7643	—
10·12	0·9130	0·9136
5·57	1·0787	—

b. Prozentgehalt der Lösung: 3·640 %.
Dichte bei der Temperatur t: [$i = 1·19$

$$d = 1·01911 - 0·000056536t - 0·0000050445t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1·3338 - 0·046913t + 0·0006380t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
25·09°	0·5584	—
20·21	0·6493	0·6463
15·25	0·7668	—
10·13	0·9309	0·9240
5·01	1·1148	—

c. Prozentgehalt der Lösung: 4·130 %.
Dichte bei der Temperatur t: [$i = 1·12$

$$d = 1·02164 - 0·000058537t - 0·0000052552t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1·3189 - 0·044307t + 0·00057285t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
25·05	0·5685	—
20·14	0·6615	0·6589
15·09	0·7808	—
10·08	0·9247	0·9300
4·99	1·1121	—

t	3·326 %	3·640 %	4·130 %	Mittel 3·699 %
25°	0·5637	0·5598	0·5693	0·5643
20	0·6488	0·6507	0·6619	0·6538
15	0·7667	0·7737	0·7831	0·7745
6	0·9176	0·9285	0·9331	0·9264
5	1·1012	1·1152	1·1117	1·1094

Die Dissociationskoëffizienten i mussten aus den Gefrierpunktserniedrigungen, die S. Arrhenius[1]) bestimmt hat, interpoliert werden, da für die von mir untersuchten Konzentrationen keine Angaben über Leitfähigkeiten vorliegen. — Konzentriertere Lösungen konnten nicht untersucht werden wegen der Schwerlöslichkeit der Säure in tiefen Temperaturen.

IV. Phosphorsäure, H_3PO_4. $M = 98{\cdot}05$.

1 a. Prozentgehalt der Lösung: 3·098 %.

Dichte bei der Temperatur t: [$i = 1{\cdot}208$

$$d = 1{\cdot}01779 - 0{\cdot}000027696\,t - 0{\cdot}0000051374\,t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1{\cdot}2652 - 0{\cdot}045826\,t + 0{\cdot}00067862\,t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
25·08°	0·5428	—
20·00	0·6188	0·6201
14·97	0·7313	—
9·98	0·8770	0·8755
5·35	1·0395	—

b. Prozentgehalt der Lösung: 3·659 %.

Dichte bei der Temperatur t: [$i = 1{\cdot}199$

$$d = 1{\cdot}02099 - 0{\cdot}000028273\,t - 0{\cdot}0000052916\,t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1{\cdot}2587 - 0{\cdot}042209\,t + 0{\cdot}0005399\,t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
25·11°	0·5392	—
20·15	0·6304	0·6274
15·05	0·7457	—
10·56	0·8725	0·8732
4·64	1·0744	—

t	3·098 %	3·659 %	Mittel 3·379 %
25°	0·5437	0·5409	0·5427
20	0·6201	0·6305	0·6253
15	0·7305	0·7470	0·7388
10	0·8748	0·8906	0·8827
5	1·0530	1·0612	1·0571

2 a. Prozentgehalt der Lösung: 4·465 %.

Dichte bei der Temperatur t: [$i = 1{\cdot}191$

$$d = 1{\cdot}02570 - 0{\cdot}000042813\,t - 0{\cdot}0000050554\,t^2.$$

[1]) Diese Zeitschr. 2, 491 (1888).

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1{\cdot}2123 - 0{\cdot}041104t + 0{\cdot}00055483t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
24·88°	0·5331	—
19·97	0·6139	0·6127
15·09	0·7184	—
10·44	0·8501	0·8437
5·03	1·0196	—

b. Prozentgehalt der Lösung: 4·569 %.

Dichte bei der Temperatur t: [$i = 1{\cdot}191$

$$d = 1{\cdot}02630 - 0{\cdot}000044265t - 0{\cdot}0000050466t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1{\cdot}2668 - 0{\cdot}04376t + 0{\cdot}00058643t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
25·15°	0·5372	—
19·81	0·6294	0·6300
15·14	0·7387	—
10·01	0·8723	0·8875
4·74	1·0726	—

c. Prozentgehalt der Lösung: 5·137 %.

Dichte bei der Temperatur t: [$i = 1{\cdot}187$

$$d = 1{\cdot}02971 - 0{\cdot}000048262t - 0{\cdot}000005142t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1{\cdot}2285 - 0{\cdot}04359t + 0{\cdot}00062256t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
25·16°	0·5259	—
20·38	0·6003	0·5987
14·92	0·7168	—
10·23	0·8417	0·8477
4·64	1·0397	—

t	4·465 %	4·569 %	5·137 %	Mittel 4·724 %
25°	0·5315	0·5393	0·5278	0·5329
20	0·6122	0·6262	0·6057	0·6147
15	0·7206	0·7423	0·7147	0·7259
10	0·8567	0·8878	0·8549	0·8665
5	1·0207	1·0627	1·0261	1·0365

3 a. Prozentgehalt der Lösung: 8·702 %.

Dichte bei der Temperatur t: [$i = 1{\cdot}174$

$$d = 1{\cdot}05048 - 0{\cdot}00009855t - 0{\cdot}000004480t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1{\cdot}1765 - 0{\cdot}039698t + 0{\cdot}00053963t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
24·90°	0·5226	—
19·99	0·6012	0·5986
14·98	0·7029	—
10·04	0·8279	0·8323
5·06	0·9894	—

b. Prozentgehalt der Lösung: 8·855 %.
Dichte bei der Temperatur t: [i = 1·174
$$d = 1{\cdot}05139 - 0{\cdot}00010293t - 0{\cdot}000004388t^2.$$
Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:
$$\alpha' = 1{\cdot}1836 - 0{\cdot}040624t + 0{\cdot}0005469t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
24·89°	0·5113	—
19·98	0·5952	0·5903
15·15	0·6937	—
9·74	0·8386	0·8398
5·05	0·9924	—

c. Prozentgehalt der Lösung: 8·963 %.
Dichte bei der Temperatur t: [i = 1·173
$$d = 1{\cdot}05192 - 0{\cdot}00010204t + 0{\cdot}0000044433t^2.$$
Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:
$$\alpha' = 1{\cdot}1614 - 0{\cdot}039037t + 0{\cdot}0005219t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
24·89°	0·5129	—
19·81	0·5961	0·5929
14·84	0·6970	—
10·13	0·8117	0·8195
4·45	0·9980	—

t	8·702 %	8·855 %	8·963 %	Mittel 8·840 %
25°	0·5213	0·5098	0·5117	0·5143
20	0·5984	0·5899	0·5894	0·5926
15	0·7024	0·6973	0·6933	0·6977
10	0·8335	0·8321	0·8232	0·8296
5	0·9915	0·9942	0·9793	0·9883

4 a. Prozentgehalt der Lösung: 9·775 %.
Dichte bei der Temperatur t: [i = 1·172
$$d = 1{\cdot}05707 - 0{\cdot}00012724t - 0{\cdot}000003938t^2.$$
Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:
$$\alpha' = 1{\cdot}1601 - 0{\cdot}039735t + 0{\cdot}00054612t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
24·96°	0·5085	—
19·90	0·5885	0·5857
15·01	0·6867	—
10·26	0·7994	0·8099
4·83	0·9809	—

b. Prozentgehalt der Lösung: 10·001 %.
Dichte bei der Temperatur t: [$i = 1·171$

$$d = 1·05836 - 0·00012525t - 0·0000040003t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1·1256 - 0·037196t + 0·0004913t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
24·98°	0·5031	—
19·98	0·5780	0·5785
15·01	0·6780	—
10·12	0·7998	0·7995
4·95	0·9535	—

t	9·775 %	10·001 %	Mittel 9·888 %
25°	0·5080	0·5028	0·5054
20	0·5838	0·5782	0·5810
15	0·6869	0·6782	0·6826
10	0·8174	0·8028	0·8101
5	0·9751	0·9519	0·9635

5 a. Prozentgehalt der Lösung: 13·260 %.
Dichte bei der Temperatur t: [$i = 1·165$

$$d = 1·07852 - 0·00015737t - 0·0000039225t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1·0921 - 0·03790t + 0·00054374t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
24·68°	0·4879	—
20·07	0·5555	0·5505
14·87	0·6487	—
10·14	0·7647	0·7624
5·67	0·8946	—

b. Prozentgehalt der Lösung: 13·438 %.
Dichte bei der Temperatur t: [$i = 1·165$

$$d = 1·07950 - 0·00016617t - 0·000003869t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1·0852 - 0·035824t + 0·00047667t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
24·92°	0·4885	—
19·90	0·5632	0·5611

t	beobachtet	berechnet
14·94	0·6564	—
9·94	0·7756	0·7762
4·81	0·9239	—

t	13·260 %	13·438 %	Mittel 13·349 %
25°	0·4844	0·4875	0·4860
20	0·5516	0·5594	0·5555
15	0·6459	0·6551	0·6505
10	0·7675	0·7746	0·7711
5	0·9162	0·9180	0·9171

Bei der Phosphorsäure wurden die Dissociationsgrössen i aus den Kohlrauschschen Leitfähigkeitsdaten[1]) berechnet. Dabei wurde — wenigstens für die in Frage kommenden Konzentrationen — die Säure als ein binärer Elektrolyt angesehen. Denn nur unter dieser Voraussetzung lassen sich die Dissociationskoëffizienten, welche man aus den Leitfähigkeitsbestimmungen ableiten kann, mit denen in Einklang bringen, die sich aus den Gefrierpunktserniedrigungen ergeben, wie sie Arrhenius[2]) und Jones[3]) bestimmt haben.

V. Natriumchlorid, $NaCl$. $M = 58{\cdot}51$.

1 a. Prozentgehalt der Lösung: 0·9475 %.
Dichte bei der Temperatur t: [$i = 1{\cdot}795$

$$d = 1{\cdot}00750 - 0{\cdot}00001729\,t - 0{\cdot}000005159\,t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1{\cdot}2754 - 0{\cdot}045597\,t + 0{\cdot}00063655\,t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
25·01°	0·5332	—
20·12	0·6210	0·6157
14·95	0·7360	—
9·77	0·8880	0·8907
4·96	1·0649	—

b. Prozentgehalt der Lösung: 1·033 %.
Dichte bei der Temperatur t: [$i = 1{\cdot}789$

$$d = 1{\cdot}00812 - 0{\cdot}00002546\,t - 0{\cdot}0000049403\,t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1{\cdot}2704 - 0{\cdot}045682\,t + 0{\cdot}0006573\,t^2.$$

---

[1]) Wied. Ann. 26, 160 (1885).
[2]) Diese Zeitschr. 2, 491 (1888).
[3]) Diese Zeitschr. 12, 602 (1893).

t	beobachtet	berechnet
24·84°	0·5412	—
20·08	0·6226	0·6184
14·95	0·7344	—
10·00	0·8746	0·8793
5·16	1·0522	—

t	0·9475%	1·033%	Mittel 0·990%
25°	0·5333	0·5392	0·5363
20	0·6181	0·6201	0·6191
15	0·7347	0·7331	0·7339
10	0·8831	0·8793	0·8812
5	1·0633	1·0584	1·0609

2 a. Prozentgehalt der Lösung: 1·754%.

Dichte bei der Temperatur t: [$i = 1·760$

$$d = 1·01362 - 0·00004550t - 0·000004672t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1·1990 - 0·04191t + 0·00059064t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
25·00°	0·5204	—
20·05	0·6049	0·5961
14·95	0·7045	—
9·84	0·8380	0·8438
4·94	1·0065	—

b. Prozentgehalt der Lösung: 1·862%.

Dichte bei der Temperatur t: [$i = 1·756$

$$d = 1·01451 + 0·00005068t - 0·000004778t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1·1956 - 0·041595t + 0·00057893t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
24·90	0·5188	—
20·00	0·5992	0·5953
14·97	0·7026	—
9·88	0·8297	0·8411
4·94	1·0042	—

t	1·754%	1·862%	Mittel 1·808%
25°	0·5204	0·5176	0·5190
20	0·5971	0·5953	0·5962
15	0·7032	0·7020	0·7026
10	0·8390	0·8375	0·8383
5	1·0042	1·0021	1·0032

3 a. Prozentgehalt der Lösung: 3·718 %.
Dichte bei der Temperatur t: [t = 1·718

$$d = 1{\cdot}02864 - 0{\cdot}00010466\,t - 0{\cdot}0000041586\,t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1{\cdot}0678 - 0{\cdot}035518\,t + 0{\cdot}0004774\,t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
25·18°	0·4761	—
20·08	0·5508	0·5471
14·54	0·6523	—
10·01	0·7558	0·7601
4·87	0·9063	—

b. Prozentgehalt der Lösung: 4·054 %.
Dichte bei der Temperatur t: [i = 1·704

$$d = 1{\cdot}03152 - 0{\cdot}00009209\,t - 0{\cdot}000004826\,t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1{\cdot}0907 - 0{\cdot}03552\,t + 0{\cdot}00043835\,t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
25·02°	0·4764	—
20·13	0·5594	0·5533
15·02	0·6561	—
9·97	0·7764	0·7802
4·82	0·9297	—

t	3·718 %	4·054 %	Mittel 3·886 %
25°	0·4782	0·4767	0·4775
20	0·5484	0·5556	0·5520
15	0·6424	0·6565	0·6495
10	0·7604	0·7793	0·7699
5	0·9021	0·9241	0·9131

4 a. Prozentgehalt der Lösung: 5·705 %.
Dichte bei der Temperatur t: [i = 1·675

$$d = 1{\cdot}04393 - 0{\cdot}0001515\,t - 0{\cdot}000003995\,t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 1{\cdot}0025 - 0{\cdot}03409\,t + 0{\cdot}0004606\,t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
25·05°	0·4375	—
20·08	0·5053	0·5037
15·14	0·5919	—
10·14	0·7031	0·7042
5·13	0·8397	—

b. Prozentgehalt der Lösung: 6·024 %.
Dichte bei der Temperatur t: [i = 1·672

$$d = 1{\cdot}04647 - 0{\cdot}00017481\,t - 0{\cdot}00003314\,t^2.$$

Absorptionskoëffizient bei der Temperatur t:

$$\alpha' = 0.9956 - 0.032925\,t + 0.00043854\,t^2.$$

t	beobachtet	berechnet
25·09°	0·4456	—
19·71	0·5222	0·5170
15·18	0·5968	—
10·02	0·7087	0·7097
5·23	0·8354	—

t	5·705%	6·024%	Mittel 5·865%
25°	0·4381	0·4466	0·4424
20	0·5049	0·5127	0·5088
15	0·5948	0·6004	0·5976
10	0·7077	0·7102	0·7090
5	0·8436	0·8419	0·8428

Die Grössen i wurden aus den Kohlrauschschen Leitfähigkeitsbestimmungen[1]) berechnet.

Beim Überblicken der Absorptionskoëffizienten ergiebt sich zunächst, dass die Werte mit steigender Konzentration der Lösung durchweg abnehmen, aber die Abnahme erfolgt ganz verschieden stark.

Beim Harnstoff ist sie kaum merklich, beim Natriumchlorid, das dasselbe Molekulargewicht besitzt, ist sie sehr gross. Ähnlich verhalten sich Oxalsäure einerseits und Phosphorsäure andererseits, während das Glycerin eine Mittelstellung einnimmt.

Theoretisch war abgeleitet worden, dass die molekulare Konzentration des Gases in reinem Wasser und in Salzlösungen bei gleichen Temperaturen und gleichem Partialdruck dieselbe sein sollte.

Die molekulare Konzentration des Gases ist aus den mitgeteilten Absorptionskoëffizienten — das ist die Anzahl der auf 0° reduzierten Kubikcentimeter Gas, welche ein Kubikcentimeter Flüssigkeit aufnimmt, — leicht zu berechnen.

Sei α der Absorptionskoëffizient des reinen Wassers, δ das spezifische Gewicht des Stickoxyduls, dessen Molekulargewicht M, d das spezifische Gewicht des Wassers, dann ist die molekulare Konzentration des Stickoxyduls in rein wässriger Lösung:

$$C_1 = \frac{\frac{\alpha\delta}{M}}{\frac{d}{18} + \frac{\alpha\delta}{M}}.$$

[1]) Wied. Ann. 26, 161 (1885); 6, 1 (1879).

δ ist gleich 0·0002, α höchstens 1, M hingegen 44, während d angenähert 1 ist; man kann also im Nenner den zweiten Summanden vernachlässigen, und für die molekulare Konzentration ergiebt sich der Ausdruck:

$$C_1 = \frac{\alpha\delta 18}{Md}.$$

Seien in 100 Teilen der Salzlösung p Teile Salz vom Molekulargewicht M' enthalten, und sei d' das spezifische Gewicht der Lösung; ein Kubikcentimeter Lösung möge ferner α' Kubikcentimeter Gas absorbieren.

Dann ist die molekulare Konzentration des Gases in der gemischten Lösung:

$$C_2 = \frac{\frac{\alpha'\delta}{M}}{\left(\frac{100-p}{1800} + \frac{p}{M'.100}\right) d' + \frac{\alpha'\delta}{M}};$$

denn d' Gramm Lösung absorbieren α' Kubikcentimeter Gas, und in d' Gramm Lösung befinden sich $\frac{100-p}{1800}$ Grammmoleküle Wasser und $\frac{p}{M'.100}$ Grammmoleküle gelöster Substanz.

Auch hier kann man die Anzahl Gasmolekeln in der Lösung vernachlässigen, und der Wert für C_2 wird

$$C_2 = \frac{\alpha' \mathrm{d}}{Md'\left(\frac{100-p}{1800} + \frac{p}{100M'}\right)}.$$

Diese molekularen Konzentrationen C_1 und C_2 sollten gleich sein: also

$$\frac{C_1}{C_2} = 1 = \frac{\alpha.\delta.18.M.d'}{Md.\alpha'.\delta}\left(\frac{100-p}{1800} + \frac{p}{100M'}\right) =$$

$$= \frac{\alpha}{\alpha'}\cdot\frac{\delta'}{\delta}\cdot\left(\frac{100-p}{1800} + \frac{p}{100M'}\right) = 1,$$

oder wenn man für den Klammerausdruck, welcher für jede Versuchsreihe einen von der Temperatur unabhängigen Wert hat, die Grösse K setzt:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{\alpha}{\alpha'}\cdot\frac{d'}{d}\cdot K = 1.$$

Im nachfolgenden sind diese Werte von $\frac{C_1}{C_2}$ für das Mittel vom Versuch und Kontrollversuch berechnet.

Als Werte für den Absorptionskoëffizienten des Wassers benutzte ich die von mir gefundenen Grössen:

$\alpha_{25^0} = 0{\cdot}5752$; $\alpha_{20^0} = 0{\cdot}6654$; $\alpha_{15^0} = 0{\cdot}7896$; $\alpha_{10^0} = 0{\cdot}9479$; $\alpha_{5^0} = 1{\cdot}1403$.

I. Harnstoff, $CO(NH_2)_2$. $M = 60\cdot12$.

	t	$\frac{\alpha}{\alpha'}$	$\frac{d'}{d}$	$\frac{C_1}{C_2}$
1.	3·312 %		$K = 0\cdot9768$	
	25°	1·0116	1·0090	0·9970
	20	1·0185	1·0091	1·0040
	15	1·0244	1·0092	1·0099
	10	1·0293	1·0096	1·0151
	5	1·0329	1·0099	1·0189
				Mittel 1·009
2.	4·974 %		$K = 0\cdot9652$	
	25°	1·0148	1·0133	0·9926
	20	1·0146	1·0135	0·9926
	15	1·0212	1·0138	0·9993
	10	1·0302	1·0143	1·0086
	5	1·0400	1·0148	1·0187
				Mittel 1·002
3.	6·366 %		$K = 0\cdot9554$	
	25°	1·0295	1·0171	1·0004
	20	1·0334	1·0174	1·0045
	15	1·0383	1·0177	1·0095
	10	1·0433	1·0183	1·0150
	5	1·0481	1·0188	1·0202
				Mittel 1·010
4.	7·296 %		$K = 0\cdot9489$	
	25°	1·0088	1·0196	0·9760
	20	1·0154	1·0199	0·9827
	15	1·0225	1·0203	0·9900
	10	1·0294	1·0210	0·9973
	5	1·0355	1·0215	1·0037
				Mittel 0·990
5.	9·966 %		$K = 0\cdot9302$	
	25°	1·0111	1·0268	0·9657
	20	1·0224	1·0272	0·9770
	15	1·0371	1·0278	0·9915
	10	1·0524	1·0286	1·0070
	5	1·0672	1·0293	1·0218
				Mittel 0·993

Wie man sieht, bestätigt sich die Theorie bis zur 6 %igen Lösung, welche etwa ein Grammmolekül Harnstoff im Liter enthält, ganz scharf.

Ob die kleinen Abweichungen, welche sich bei höheren Konzentrationen herausstellen, auf Rechnung von Versuchsfehlern kommen, oder

ob die Theorie für diese Lösungen nicht mehr ganz streng gilt, wage ich nicht zu entscheiden.

In allen fünf Reihen steigt der Wert von $\frac{C_1}{C_2}$ mit sinkender Temperatur, und zwar um angenähert gleich viel, ca. 2 %; einen Grund hierfür weiss ich nicht anzugeben.

Nimmt man für jede Reihe das Mittel aus den 5 Bestimmungen von $\frac{C_1}{C_2}$, so erhält man die folgenden Grössen:

Prozentgehalt der Lösung	g-Mol im Liter	$\frac{C_1}{C_2}$ Mittel
3·312	0·557	1·009
4·974	0·840	1·002
6·366	1·079	1·010
7·296	1·243	0·990
9·966	1·706	0·993

Hier beträgt die Abweichung höchstens ein Prozent, bald ist sie positiv, bald negativ. Diese Differenz gegen den theoretischen Wert 1·000 ist sehr klein, wenn man bedenkt, dass die Absorptionskoëffizienten für Wasser, die Absorptionskoëffizienten der Lösung, die Konzentrationen und die Dichten der Lösung für die Bestimmung von $\frac{C_1}{C_2}$ in Betracht kommen, wo alle vier Grössen um einen gewissen Betrag fehlerhaft sein werden.

II. Glycerin, $C_3H_5(OH)_3 M = 92{\cdot}07$.

t	$\frac{\alpha}{\alpha'}$	$\frac{d'}{d}$	$\frac{C_1}{C_2}$
3·460 %		$K = 0{\cdot}9722$	
25°	1·0349	1·0081	1·0143
20	1·0288	1·0082	1·0084
15	1·0292	1·0082	1·0088
10	1·0335	1·0085	1·0133
5	1·0398	1·0086	1·0196
			Mittel 1·013
6·726 %		$K = 0{\cdot}9459$	
25°	1·0622	1·0158	1·0207
20	1·0557	1·0159	1·0145
15	1·0593	1·0161	1·0181
10	1·0685	1·0165	1·0274
5	1·0807	1·0168	1·0394
			Mittel 1·024

Hier nimmt $\frac{C_1}{C_2}$ sehr stark zu. Es lässt sich schwer schätzen, wie gross bei dem Verhältnis $\frac{C_1}{C_2}$ die durch unvermeidlichen Versuchsfehler hervorgebrachte Abweichung von dem theoretischen Wert 1·000 sein darf. Jedenfalls überschreiten die Differenzen bei den folgenden konzentrierteren Lösungen die Fehlergrenze bedeutend.

12·12 %		16·24 %	
t	$\frac{C_1}{C_2}$	t	$\frac{C_1}{C_2}$
25°	1·0137	25°	1·0218
15	1·0334	15	1·0406
5	1·0715	5	1·0746

Hier besteht also die abgeleitete Gesetzmässigkeit nicht mehr, sondern die Lösungen absorbieren weniger Gas, als nach der Theorie der Fall sein sollte.

Wahrscheinlich findet die Abweichung ihre Erklärung darin, dass die Glycerinlösungen schon in relativ kleinen Konzentrationen den Gasgesetzen nicht mehr gehorchen.

Nach S. Arrhenius[1]) sind die Gefrierpunktserniedrigungen von Glycerinlösungen ganz abnorm.

In der folgenden Tabelle, welche der grundlegenden Arbeit über die Dissociation von Elektrolyten entnommen ist, giebt die erste Spalte die pro 100 ccm gelösten Gramm Glycerin an, die zweite die Anzahl der Grammmolekeln im Liter, die dritte den beobachteten Gefrierpunkt, die vierte die molekulare Erniedrigung des Gefrierpunkts, die fünfte endlich den daraus berechneten „Dissociationsfaktor" i.

				i
1·346	0·146	0·287°	1·96°	1·04
2·34	0·254	0·492	1·93	1·02
4·80	0·522	1·061	2·03	1·07
7·603	0·826	1·725	2·09	1·11
11·16	1·213	2·612	2·15	1·14

Auf wirkliche elektrolytische Dissociation lässt sich die Vergrösserung der molekularen Gefrierpunktserniedrigung in diesem Falle wohl nicht zurückführen, da Glycerin fast Nichtelektrolyt ist, und namentlich da die Grössen i mit der Konzentration zunehmen, während sonst ohne Ausnahme die verdünntesten Lösungen am weitgehendsten dissociiert sind. Arrhenius selbst erklärt[2]) die Abweichung damit, dass die untersuchten Glycerinlösungen den Gasgesetzen nicht mehr gehorchen.

[1]) Diese Zeitschr. 2, 495 (1888). [2]) Diese Zeitschr. 10, 51 ff. (1892).



Ist das der Fall, so kann auch $\frac{C_1}{C_2}$ nicht mehr gleich 1 sein, da die Gleichgewichtsformeln nicht mehr für die Lösungen gelten.

Je konzentrierter die Lösung ist, desto grösser sind die Abweichungen von den Gasgesetzen und desto abnormer sind die Gefrierpunktserniedrigungen und die Absorptionskoëffizienten; und zwar sind die Abweichungen in beiden Fällen von fast derselben Grösse.

Voraussichtlich würde man in ganz verdünnten Lösungen, die noch weniger als 3 % Glycerin enthalten, $\frac{C_1}{C_2}$ genau gleich 1 finden.

III. Oxalsäure, $(COOH)_2$. $M = 90{\cdot}02$.

	t	$\frac{\alpha}{\alpha'}$	$\frac{d'}{d}$	$\frac{C_1}{C_2}$
1.	0·8497 %		$K = 0{\cdot}9935$	
	25°	0·9941	1·0040	0·9916
	20	0·9940	1·0041	0·9916
	15	0·9945	1·0042	0·9922
	10	0·9951	1·0043	0·9928
	5	0·9959	1·0044	0·9938
				Mittel 0·992
2.	3·699 %		$K = 0{\cdot}9704$	
	25°	1·0193	1·0178	1·0067
	20	1·0177	1·0180	1·0054
	15	1·0195	1·0183	1·0074
	10	1·0232	1·0186	1·0114
	5	1·0279	1·0190	1·0164
				Mittel 1·009

Konzentriertere Lösungen konnten leider nicht untersucht werden. Man sieht, für beide angewendete Lösungen gilt die Theorie angenähert: Die verdünnte Lösung absorbiert etwas zu viel Gas, die konzentriertere etwas zu wenig, aber beide Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

Man könnte bei der Berechnung von $\frac{C_1}{C_2}$ in den Ausdruck $K = \left(\frac{100-p}{1800} + \frac{p}{100\,M}\right)$ die Gesamtanzahl der in Lösung vorhandenen chemischen Individuen einführen, indem man die Grössen p mit den entsprechenden Dissociationsfaktoren i multipliziert.

Dadurch würde $\frac{C_1}{C_2}$ bei der verdünnten Lösung um 0·4 %, bei der konzentrierteren um 0·5 % kleiner werden.

IV. Phosphorsäure und V. Natriumchlorid.

Hier gilt das theoretisch abgeleitete Gesetz selbst bei den verdünntesten Lösungen nicht.

$\frac{C_1}{C_2}$ wird für die 3·4 % Phosphorsäure bei 25° 1·050, bei 5° sogar 1·072; multipliziert man in dem Ausdruck K, p mit i, so erhält man bei 25° 1·044 und bei 5° 1·065. Diese Differenz gegen die Theorie überschreitet die Fehlergrenze weit. Bei den konzentrierteren Lösungen ist die Diskrepanz noch grösser. Bei der 5 % Phosphorsäure wird $\frac{C_1}{C_2}$ im Mittel 1·075, für die 9 % 1·10, für die 10 % 1·13, für die 13 % 1·165.

Dieses Resultat ist überraschend.

Die verdünnteste untersuchte Phosphorsäurelösung enthält etwas weniger Grammmolekeln im Liter als die zweite Oxalsäurelösung, die Affinitätskonstante der Oxalsäure ist etwas grösser als die der Phosphorsäure, und trotzdem ähnelt die Oxalsäurelösung in ihrem Verhalten den Lösungen der untersuchten Nichtelektrolyte mehr als die Phosphorsäure.

Eine Erklärung dieser Erscheinung weiss ich nicht zu geben.

Noch schlechter als die Phosphorsäure schliesst sich das Natriumchlorid an die Theorie an.

Hier wurden ausserordentlich verdünnte Lösungen — ca. 0·017 n — untersucht, aber selbst bei diesen war $\frac{C_1}{C_2}$ weit grösser als 1, im Mittel 1·074. Bei der stärksten Konzentration, welche untersucht wurde, ca. 6 %, stieg der Wert von $\frac{C_1}{C_2}$ sogar bis auf etwa 1·33.

Ich kann also die gewonnenen Resultate folgendermassen zusammenfassen:

1. Theoretisch lässt sich ableiten, dass die molekulare Konzentration des Gases in rein wässriger und in gemischter Lösung gleich sein soll.

2. Thatsächlich wurde dies Verhältnis nur für die Lösung eines Nichtelektrolyten — Harnstoff — streng bestätigt gefunden, für diesen Körper aber selbst für fast doppelt normale Lösungen.

Für einen zweiten Nichtelektrolyten, das Glycerin, gilt das Gesetz nur in ziemlich verdünnten Lösungen, weil der gelöste Körper schon in geringen Konzentrationen den Gasgesetzen nicht mehr gehorcht.

Für Lösungen von Oxalsäure bestätigte sich das Gesetz bis zu einer 3·5 % = 0·4, normalen Lösung, während für einen etwas schwächeren Elektrolyten, die Phosphorsäure, das Gesetz in derselben Konzentration nicht mehr gilt.

Der starke Elektrolyt Natriumchlorid gehorcht dem Gesetze selbst in $^1/_{80}$-norm. Lösung nicht.

Welcher Art die Störungen sind, die bei den Lösungen stark dissociierter Körper auftreten, und welche die Abweichung von der Theorie bewirken, ist schwer zu entscheiden. Doch ist es interessant zu konstatieren, dass Lösungen von Elektrolyten und von Nichtelektrolyten auch in dieser Beziehung total verschiedene Eigenschaften zeigen.

Für Lösungen von guten Elektrolyten hatte sich speziell aus den Zahlen von Gordon empirisch die Gesetzmässigkeit ableiten lassen

$$\frac{\alpha - \alpha'}{M^{2/3}} = \text{Konst.}$$

Es ist von Interesse zu sehen, ob diese Regelmässigkeit auch bei den von mir untersuchten Lösungen auftritt.

Vor allem musste die Frage entschieden werden, ob für die verdünntesten Lösungen, welche sich überhaupt noch untersuchen lassen, dieselbe Gesetzmässigkeit gilt wie für die relativ konzentrierten, wie sie Gordon untersuchte, und ob sich schwache Elektrolyte ebenso verhalten wie die stark dissociierten Salze Gordons.

Hier kommen natürlich nur diejenigen Lösungen in Betracht, für welche $\frac{C_1}{C_2}$ nicht gleich 1 ist; denn wenn α' so nahe gleich α ist, dass $\frac{C_1}{C_2} = 1$ wird, liegen die Differenzen der Absorptionskoëffizienten so nahe an der Fehlergrenze, dass sich aus ihnen kein Gesetz ableiten lässt.

Es war also vorauszusehen, dass sich wirkliche Konstanten nur aus den Absorptionskoëffizienten der Natriumchlorid- und Phosphorsäurelösungen und den konzentriertesten Glycerinlösungen ableiten lassen würden.

Mit Absicht machte ich die stärkste Kochsalzlösung etwa ebenso stark wie die verdünnteste, welche Gordon angewendet hat, nämlich etwa 6 %.

Ich fand für diese Lösung Absorptionskoëffizienten, welche den Gordonschen sehr angenähert gleich sind.

Gordon arbeitete nur bei Temperaturen zwischen 22° und 8°, so dass eine Vergleichung der gefundenen Werte nur bei den drei Temperaturen 20°, 15° und 10° angängig ist.

t	α' Gordon 6·2 %	α' Roth 5·9 %
20°	0·5094	0·5025
15	0·5854	0·5898
10	0·6824	0·6993

Die grosse etwa 2·7 % betragende Differenz bei 10° erklärt sich aus der etwas anderen Arbeits- und Berechnungsweise von Gordon.

Meine verdünnteste Lösung enthielt kaum 1 % Natriumchlorid, d. h. etwa $^1/_{60}$ Grammmolekel im Liter. Hier ist die Differenz des Absorptionskoëffizienten gegen den des reinen Wassers nur 7 %. Noch geringere Konzentrationen anzuwenden war nicht thunlich, weil sich sonst die Differenz der Fehlergrenze zu sehr nähert und die Resultate unzuverlässig werden.

Ist

$$\frac{\alpha - \alpha'}{M^{2/3}} = \text{Konst.},$$

so lässt sich aus den Mitteln der gefundenen Konstanten α' berechnen:

$$\alpha' = \alpha - M^{2/3}\ \text{Konst.}$$

In den folgenden Tabellen bezeichnet

t die Absorptionstemperatur, p den Gehalt der Lösung in Gewichtsprozenten, d die Dichte der Lösung, $M^{2/3}$ die Anzahl der Grammmolekeln in der Einheit des Flüssigkeitsquerschnitts, α'_g das Mittel der nach den Interpolationsformeln gefundenen Absorptionskoëffizienten, α'_b den aus dem Mittel der Konstanten für jede Temperatur berechneten Wert.

Die Verhältnisse ändern sich nur wenig, wenn ich nicht die Anzahl der Molekeln, sondern die der Ionen und der unzersetzten Molekeln in die Rechnung einführe, wenn ich also die Grössen M mit den Dissociationskonstanten i multipliziere.

Die Werte $\frac{\alpha - \alpha'}{(M\,i)^{2/3}}$ sind natürgemäss etwas kleiner als die einfachen Konstanten $\frac{\alpha - \alpha'}{M^{2/3}}$, aber die aus den Konstanten berechneten Werte von α' stimmen mit den gefundenen genau so gut überein.

Die Einführung der Grössen i bietet also keinen Vorteil.

I. Natriumchlorid, $NaCl$. $M = 58{\cdot}51$.

t	p	d	$M^{2/3}$	α'_g	α'_b	$\frac{\alpha-\alpha'}{M^{2/3}}$
25°	5·865	1·0388	1·0274	0·4424	0·4455	0·1293
	3·886	1·0248	0·7738	0·4775	0·4775	0·1263
	1·808	1·0099	0·4601	0·5190	0·5171	0·1222
	0·990	1·0041	0·3068	0·5363	0·5365	0·1268
					Mittel	0·1262
20°	5·865	1·0404	1·0284	0·5088	0·5111	0·1523
	3·886	1·0263	0·7745	0·5520	0·5492	0·1464
	1·808	1·0112	0·4605	0·5962	0·5964	0·1503
	0·990	1·0054	0·3070	0·6191	0·6193	0·1508
					Mittel	0·1500

t	p	d	$M^{2/3}$	α'_g	α'_b	$\frac{\alpha-\alpha'}{M^{2/3}}$
15°	5·865	1·0419	1·0294	0·5976	0·5999	0·1865
	3·886	1·0276	0·7751	0·6495	0·6467	0·1807
	1·808	1·0123	0·4608	0·7026	0·7047	0·1888
	0·990	1·0064	0·3072	0·7339	0·7330	0·1813
					Mittel	0·1843
10°	5·865	1·0432	1·0302	0·7090	0·7120	0·2319
	3·886	1·0287	0·7757	0·7699	0·7703	0·2295
	1·808	1·0131	0·4611	0·8383	0·8423	0·2377
	0·990	1·0071	0·3074	0·8812	0·8775	0·2170
					Mittel	0·2290
5°	5·865	1·0443	1·0310	0·8428	0.8473	0·2886
	3·886	1·0295	0·7761	0·9131	0·9197	0·2927
	1·808	1·0137	0·4612	1·0032	1·0092	0·2973
	0·990	1·0076	0·3075	1·0609	1·0532	0·2582
					Mittel	0·2842

Gordon fand für eine 6 % Natriumchloridlösung ganz ähnliche Konstanten. Da er zu ihrer Berechnung die Bunsenschen α benutzte, müssen seine Konstanten bei 15° und 10° kleiner sein, als die meinigen.

Bei 20° fällt der von Bunsen gefundene Wert von α und der von mir gefundene fast zusammen, also müssen auch Gordons und meine Konstanten, ceteris paribus, gleich sein. Dieses trifft genau zu.

t	$\frac{\alpha-\alpha'}{M^{2/3}}$: Gordon 6·2 %	Roth 5·9 %
20°	0·1509	0·1523
15	0·1811	0·1865
10	0·2216	0·2319

Die Mittel aller Konstanten sind folgende:

t	$\frac{\alpha-\alpha'}{M^{2/3}}$: Gordon (62 %)	Roth (59 %)
20°	0·1604	0·1500
15	0·1866	0·1843
10	0·2226	0·2290

Die von Gordon für 5° angegebenen Werte konnten zu dem Vergleich nicht mit herangezogen werden, da sie extrapoliert sind.

Wie man sieht, gilt die Gesetzmässigkeit

$$\frac{\alpha - \alpha'}{M^{2/3}} = \text{Konst.}$$

für alle untersuchten Lösungen absolut scharf. Die für α' berechneten Werte unterscheiden sich von den gefundenen nur um sehr kleine Beträge — bei 6 % Lösung im Mittel um 0·5 %, bei der 4 % um 0·2 %, bei der 2 % um 0·3 % und bei der 1 % um 0·2 %.

Durchaus analog liegen die Verhältnisse bei dem zweiten eingehend untersuchten Elektrolyten, der aber bei weitem nicht so vollständig dissociiert ist wie das Natriumchlorid, bei der Phosphorsäure.

Hier sind die Differenzen gegen Wasser und damit die zu berechnenden Konstanten kleiner; die experimentellen Schwierigkeiten wachsen also, und die Übereinstimmung der Resultate ist nicht in allen Fällen ebenso befriedigend wie bei dem Natriumchlorid, doch immer noch ausreichend, um die exakte Gültigkeit der Regel $\frac{\alpha - \alpha'}{M^{2/3}}$ zu erweisen.

II. Phosphorsäure, H_3PO_4. $M = 98{\cdot}05$.

t	p	d	$M^{2/3}$	α'_g	α'_b	$\frac{\alpha - \alpha'}{M^{2/3}}$
25°	3·379	1·0154	0·4966	0·5427	0·5421	0·0654
	4·724	1·0229	0·6239	0·5329	0·5336	0·0678
	8·840	1·0460	0·9617	0·5143	0·5112	0·0633
	9·888	1·0521	1·0403	0·5054	0·5059	0·0671
	13·349	1·0725	1·2870	0·4860	0·4895	0·0693
					Mittel	0·0666
20°	3·379	1·0167	0·4970	0·6253	0·6252	0·0807
	4·724	1·0243	0·6245	0·6147	0·6149	0·0812
	8·840	1·0475	0·9626	0·5926	0·5876	0·0756
	9·888	1·0536	1·0413	0·5810	0·5813	0·0811
	13·349	1·0742	1·2884	0·5555	0·5613	0·0853
					Mittel	0·0808
15°	3·379	1·0178	0·4974	0·7388	0·7389	0·1021
	4·724	1·0254	0·6249	0·7259	0·7259	0·1019
	8·840	1·0488	0·9633	0·6977	0·6910	0·0954
	9·888	1·0549	1·0421	0·6826	0·6833	0·1027
	13·349	1·0757	1·2896	0·6505	0·6581	0·1079
					Mittel	0·1020
10°	3·379	1·0186	0·4976	0·8827	0·8829	0·1310
	4·724	1·0263	0·6253	0·8665	0·8662	0·1302
	8·840	1·0498	0·9640	0·8296	0·8220	0·1227
	9·888	1·0561	1·0429	0·8101	0·8117	0·1321
	13·349	1·0770	1·2906	0·7711	0·7794	0·1370
					Mittel	0·1306
5°	3·379	1·0191	0·4978	1·0571	1·0574	0·1671
	4·724	1·0269	0·6255	1·0365	1·0361	0·1659
	8·840	1·0507	0·9645	0·9883	0·9796	0·1576
	9·888	1·0570	1·0435	0·9635	0·9665	0·1694
	13·349	1·0781	1·2915	0·9171	0·9251	0·1728
					Mittel	0·1666

Die berechneten und die gefundenen Werte sind bei der 3 und der 5%igen Lösung so gut wie identisch, bei der 9%igen beträgt ihre Differenz 0·8%, bei der 10%igen 0·2%, bei der 13%igen 0·9%; sie liegt also immer innerhalb der Fehlergrenzen.

Das empirisch gefundene Gesetz $\frac{\alpha - \alpha'}{M^{2/3}} =$ Konst. gilt also auch für Lösungen eines schlechten Elektrolyten wie Phosphorsäure innerhalb weiter Grenzen ganz streng.

Die Konstanten sind hier erheblich kleiner als beim Natriumchlorid; sie verhalten sich etwa wie 4:7, die Grössen $\frac{\alpha - \alpha'}{(Mi)^{2/3}}$ verhalten sich ungefähr wie 3:4.

Doch es lässt sich bei dem geringen vorliegenden Zahlenmaterial und den komplizierten Verhältnissen kein einfacher Zusammenhang zwischen den Grössen der Konstanten und der Grösse der Dissociationskoëffizienten oder ähnlicher Daten ableiten.

Eigentümliche Verhältnisse fand ich beim Glycerin. Die Absorptionskoëffizienten der 3 und der 6%igen Lösung sind zu wenig von denen des Wassers verschieden, als dass sich aus ihnen ein bindendes Gesetz ableiten liesse. Für die beiden konzentrierteren Lösungen, die 12 und 16% Glycerin enthalten, geben die Werte $\frac{\alpha - \alpha'}{M^{2/3}}$ nicht sehr konstante Zahlen, besser stimmen die Grössen $\frac{\alpha - \alpha'}{M}$ untereinander überein.

Wenn man aus den Konstanten — dem Mittel von allen vier Lösungen oder nur aus dem Mittel der beiden konzentriertesten — die α' berechnet und mit den gefundenen Werten vergleicht, so erhält man eine gute Übereinstimmung.

Dieselbe ist besonders gut, wenn man

$$\alpha' = \alpha - M \,.\, \text{Konst.}$$

setzt. Doch liegt in den Zahlen bei den geringen Differenzen gegen Wasser zu wenig Beweiskraft, so dass ich sie hier nicht in extenso wiedergebe, sondern nur die berechneten Konstanten selbst zusammenstelle.

III. Glycerin, $(C_3H_5)(OH)_3$. $M = 92{\cdot}07$.

$\frac{\alpha - \alpha'}{M}$

	25°	20°	15°	10°	5°
3·5%	0·0514	0·0492	0·0592	0·0810	0·1150
6·7	0·0455	0·0474	0·0596	0·0819	0·1146
12·1	0·0358	0·0447	0·0589	0·0788	0·1042
16·2	0·0366	0·0439	0·0567	0·0751	0·0989



$$\frac{\alpha-\alpha'}{M^{2/3}}$$

	25°	20°	15°	10°	5°
3·5%	0·0371	0·0356	0·0428	0·0586	0·0833
6·7	0·0412	0·0429	0·0539	0·0742	0·1038
12·1	0·0396	0·0494	0·0652	0·0872	0·1153
16·2	0·0446	0·0537	0·0694	0·0919	0·1212

Der Schein spricht für die Grössen $\frac{\alpha-\alpha'}{M}$, die bisher bei keinem der untersuchten Körper als Konstanten in Frage kamen. Die Werte von $\frac{\alpha-\alpha'}{M}$ stimmen bei allen vier Reihen leidlich überein, so dass es anginge, das Mittel zu nehmen, während die Grössen $\frac{\alpha-\alpha'}{M^{2/3}}$ selbst bei den konzentrierteren Lösungen starke Abweichungen zeigen.

Wie ich schon oben gezeigt habe, ist das Glycerin kein sehr glücklich gewähltes Beispiel, weil schon in verdünnten Lösungen Komplikationen eintreten, welche auf Abweichungen von den Gasgesetzen zurückzuführen sind. Es wurden aus diesem Grunde keine noch konzentrierteren Lösungen untersucht; und ich gehe darum auch nicht auf eine speziellere Diskussion der Resultate ein.

Das rein empirische Gesetz

$$\frac{\alpha-\alpha'}{M^{2/3}} = \text{Konst.}$$

gilt also ganz streng für Lösungen von Elektrolyten; für die Oxalsäure konnte ich es nicht verifizieren, weil sich die Anwendung konzentrierterer Lösungen verbot. In den untersuchten geringen Konzentrationen gilt das Gesetz anscheinend nicht, doch absorbierte die 3·7 %ige Lösung 1 % Gas weniger, als die Theorie $\left(\frac{C_1}{C_2}=1\right)$ verlangt.

Für die Lösungen von Nichtelektrolyten gilt das aus thermodynamischen Prinzipien von Herrn Professor Jahn abgeleitete Gesetz, dass die molekulare Konzentration des Gases in der Lösung ungeändert bleibt, wenn man statt reinen Wassers verdünnte Lösungen anwendet, welche den Gasgesetzen noch unterworfen sind.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Geheimrat Professor Dr. Landolt, sowie Herrn Professor Dr. Jahn für ihre gütige Unterstützung bei der Arbeit meinen herzlichen Dank auszusprechen.



Ueber die Krystallisationsgeschwindigkeit.

Von

Jacob Friedländer und G. Tammann.

(Mit 1 Figur im Text.)

Die Geschwindigkeit, mit der in einer unterkühlten Flüssigkeit die Grenzschicht zwischen fester und flüssiger Phase fortschreitet, wird als Krystallisations- oder Erstarrungsgeschwindigkeit bezeichnet.

Gernez[1]) scheint zuerst die Krystallisationsgeschwindigkeit gemessen zu haben, sowohl er als auch die ihm folgenden Beobachter Moore[2]) und Tumlirz[3]) fanden, dass die Krystallisationsgeschwindigkeit (K. G.) mit wachsender Unterkühlung entweder proportional derselben oder noch schneller zunimmt. Dieses Resultat ist nicht verständlich. Denn während der Erstarrung wird durch Freiwerden der Erstarrungswärme die Temperatur der Grenzschicht zwischen Flüssigkeit und festem Stoff auf den Schmelzpunkt gehoben. Daher wäre zu erwarten, dass die K. G. innerhalb weiter Grenzen von der Unterkühlung unabhängig ist. Dieser Erwartung widerspricht aber die Erfahrung. Unsere Vorgänger aber haben sich innerhalb ziemlich enger Grenzen der Unterkühlung bewegt. Zur Erforschung der Ursachen der merkwürdigen Temperaturabhängigkeit der K. G. war es notwendig, die K. G. innerhalb eines möglichst weiten Temperaturintervalls zu messen.

Bei Unterkühlungen bis ca. 15° unter den Schmelzpunkt findet bei allen untersuchten Stoffen ungefähre Proportionalität zwischen Unterkühlung und K. G. statt. Bei stärkeren Unterkühlungen ändert sich aber die K. G. mit steigender Unterkühlung nicht, dieselbe wird unabhängig vom Grade der Unterkühlung, wie sie es eigentlich gleich anfangs sein sollte.

Genügt die bei der Erstarrung frei werdende Wärme nicht, um die fortschreitende Grenzschicht auf den Schmelzpunkt zu erwärmen, so fällt mit abnehmender Temperatur, wie früher gezeigt worden[4]), die K. G.

Der Grund für das anfängliche Wachsen der K. G. mit der Unterkühlung ist in erster Linie in der verschiedenen Lagerung der Krystalle bei verschiedenen Graden der Unterkühlung, dann vielleicht auch in der nicht vollständigen Reinheit der erstarrenden unterkühlten Flüssigkeit zu suchen.

---

[1]) Compt. rend. **95**, 1278 (1882). [2]) Diese Zeitschr. **12**, 545 (1893).

[3]) Wiener Sitzungsberichte **103**, Abtg. IIa, 268 (1894).

[4]) Diese Zeitschr. **23**, 326 (1897).

Zusätze fremder Substanzen drücken die K. G. herab. Jede Flüssigkeit enthält gelöste Luft, welche sich beim Erstarren nur teilweise ausscheidet. Jedenfalls bemerkt man bei mehrfachem Erstarren und Wiederschmelzen immer eine geringe Luftausscheidung.

Geht die Erstarrung in einem Glasrohr vor sich, so bemerkt man, dass bei geringen Unterkühlungen sich grössere einzelne Krystalle verschiedener Orientierung bilden. Ist die Unterkühlung grösser als 10°, so ist die Grenze zwischen Flüssigkeit und Festem scheinbar eben, nur unter dem Mikroskop erscheint dieselbe gezackt. Bei geringen Unterkühlungen sieht man in der Regel eine ganz unregelmässige Grenzfläche, aus der hier und da einzelne Krystallindividuen hervorragen.

Geringe Unterkühlungen sind der Bildung einzelner grösserer unregelmässig geordneter Krystallindividuen günstig. Bei bedeutenden Unterkühlungen ist jeder einzelne Krystall klein und alle befinden sich in einer bestimmten Anordnung, so dass die Längsachse des Krystalls parallel der Röhrenachse liegt. Die Flächen des Krystalls, welche denselben an den Enden seiner Längsachse begrenzen, sind offenbar diejenigen, an denen das schnellste Wachstum stattfindet. Die K. G. wird nur dann einen konstanten maximalen Wert annehmen können, wenn die Achsen aller Krystalle die Richtung parallel der Achse des Rohrs annehmen. Die im Folgenden bestimmten maximalen Werte der K. G. beziehen sich nicht auf jede beliebige Fläche der Krystalle, sondern nur auf diejenigen Flächen, welche den Krystall am Ende seiner Längsachse begrenzen.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass bei kleinen Unterkühlungen die Krystalle reiner sind als die Flüssigkeit, und dass mit steigender Unterkühlung dieser Unterschied schwindet, bis bei der Erreichung des von der Temperatur unabhängigen Maximalwerts der K. G. die Erstarrung ohne Konzentrationsänderung in beiden Phasen vor sich geht.

Nunmehr ist es wohl verständlich, warum bei bedeutenden Unterkühlungen die K. G. von der Unterkühlung unabhängig wird. Unter diesen Bedingungen ist die Temperatur an der Grenzschicht und die Lage der Krystalle unabhängig von der Temperatur und die Zusammensetzung der Flüssigkeit und des festen Stoffs sind ganz gleich.

Untersucht wurden Benzophenon, Azobenzol, Hydrozimmtsäure, Benzoësäureanhydrid, Diphenylamin, Salol und Gujacol. Mit diesen Stoffen wurden U-förmige Röhren folgender Dimensionen gefüllt:

	Durchmesser des Lumens	Wandstärke
Nr. 1	6 mm	0·3 mm
Nr. 2	1 „	0·4 „
Nr. 3	0·3 „	0·4 „



Diese Röhren trugen von 10 zu 10 mm Marken. Die Zeit, während welcher die Grenzschicht den Abstand zweier Marken durchschritt, wurde mit Hilfe einer Taschenuhr mit Sekundenzeiger bestimmt. Die U-Röhren, gefüllt mit der geschmolzenen Substanz, wurden in einem Wasserbade aufgehängt. Um sicher zu sein, dass die Röhre nebst Inhalt die Temperatur des Bades während der Krystallisation angenommen hatte, wurde vor der Impfung der auf die Badtemperatur unterkühlten Substanz mindestens 10 Minuten lang gewartet. Die Impfung geschah mittels eines Platindrahts, dessen Ende mit der betreffenden festen Substanz nur in flüchtiger Berührung zu sein brauchte, damit beim Eintauchen desselben in die unterkühlte Flüssigkeit die Krystallisation begann.

Für jede der untersuchten Substanzen wurde festgestellt, dass die Erstarrung im Rohr regelmässig fortschreitet. Bestimmt man die Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegungen an verschiedenen Stellen des Rohrs, so erhält man Abweichungen, welche mit den Fehlern der Bestimmung des Zeitintervalls übereinstimmten. Bei grossen Geschwindigkeiten, 10 mm in 5—20 Sekunden, betrug die grösste Differenz zwischen den einzelnen Messungen der Zeitintervalle nicht mehr als 0·5 Sekunden, bei geringen Geschwindigkeiten, 10 mm in 100 Sekunden, stieg dieselbe auf 2 Sekunden.

Ferner hängt die Krystallisationsgeschwindigkeit nicht von der Zahl der vorhergegangenen Schmelzungen ab. Eine Ausnahme hiervon machte das Anhydrid der Benzoësäure, dessen K. G. mit der Anzahl der Schmelzungen allmählich stieg. Anfänglich stieg dieselbe bei Wiederholung der Schmelzungen rasch, dann langsam, bis nach 12 Schmelzungen eine um 7 % grössere K. G. als die anfängliche erreicht war. Nach den ersten Schmelzungen roch die Substanz deutlich nach Äthylbenzoat.

Ferner konnte von 15° Unterkühlung an eine Abhängigkeit der K. G. vom Lumen oder der Wandstärke des Rohrs, ausgenommen bei Benzoësäureanhydrid, nicht nachgewiesen werden. Hierüber ist in den Tabellen nachzusehen. Bei Azobenzol, welches die grösste K. G. der hier untersuchten Stoffe besitzt, entspricht ein Fehlen von 0·5 Sekunden einem Fehler in der Geschwindigkeit von 7 %.

Ebenso bleibt es fraglich, ob die K. G. bei der Bewegung der Grenzschicht gegen oder mit der Richtung der Schwerkraft sich ändert.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate der Beobachtungen zusammengestellt. Bei jedem Stoff befinden sich links von den Bestimmungen anderer Beobachter die Schmelzpunkte der untersuchten, durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigten, Substanzen. Dieselben beziehen sich auf die Skala des Wasserstoffthermometers der physikalischen

Reichsanstalt. Die übrigen Temperaturangaben, auch die Unterkühlungen sind unkorrigiert. In der ersten Kolonne ist die Nummer des benutzten Rohres, in der zweiten die Strecke, welche die Grenzschicht zurücklegte, und die Richtung der Bewegung durch Pfeile angegeben. Dann folgen die Temperaturen des Bades und die Unterkühlungen der Flüssigkeiten, neben diesen die Zeiten in Sekunden, in denen die in der zweiten Kolonne verzeichneten Strecken bei zwei von einander unabhängigen Versuchen I und II zurückgelegt wurden. Schliesslich folgt die Krystallisationsgeschwindigkeit in mm pro Minute.

Benzophenon.

Schmelzpunkt 48—48·5° (48·2° unkorr. 47·7 korr.)

Nummer des Rohres	Strecke in mm	Badtemperatur	Unterkühlung	Zeit in Sekunden I.	II.	K. G. in mm pro Minute
Nr. 2	60 ↓	44·5	3·7	3208		1·1
	50 ↑			2361		1·3
	60 ↓	39·8	8·4	301	307	11·8
	50 ↑			235	235	12·8
	60 ↓	34·8	13·4	104	104	34·6
	50 ↑			85·8	86·6	34·9
	60 ↓	30·4	17·8	71·8	71·4	50·0
	50 ↑			59·8	59·6	50·0
	60 ↓	25·5	22·7	65·2	65·2	55·4
	50 ↑			54·2	54·4	55·6
	60 ↓	20·2	28·0	64·8	64·8	55·4
	50 ↑			54·8	54·6	54·5
	60 ↓	15·6	32·6	65·8	65·2	55·0
	50 ↑			54·4	54·6	55·0
	60 ↓	11·0	37·2	66·8	66·2	54·1
	50 ↑			55·0	54·4	54·5
	60 ↓	1·1	47·1	65·8	65·6	54·5
	50 ↑			54·4	54·4	55·6
Nr. 1	60 ↓	30·0	18·2	71·2	71·2	50·7
	60 ↓	25·5	22·7	65·4	65·2	55·4
	60 ↓	19·5	28·7	64·8	65·8	55·4
	60 ↓	16·5	31·7	66·0	66.4	54·5
	60 ↓	10·5	37·7	66·4	67·4	53·7
	60 ↓	0·0	48·2	66·2	67·2	53·7
Nr. 3	70 ↓	19·0	29·2	78·0		54·0
	↑			78·0		

Nummer des Rohres	Strecke in mm	Bad-temperatur	Unterkühlung	Zeit in Sekunden I.	II.	K. G. in mm pro Minute
Nr. 3	70 ↓↑	0·0	48·2	137·2 137·9		30·6
Nr. 2	70 ↓	0·0	48·2	77·0		54·5
Nr. 1	90 ↓	0·0	48·2	101		53·4
Nr. 3	60 ↓	— 15·0	63·2	252		14·3
Nr. 2	100 ↓	— 15·0	63·2	111		54·0
Nr. 1	100 ↓	— 15·0	63·2	108		55·5

Von ca. 15° Unterkühlung an ist die K. G. des Benzophenons konstant und beginnt im mittleren Rohr erst nach 75° Unterkühlung abzunehmen. Je enger das Rohr, um so früher tritt diese Abnahme ein. Wie aus der Tabelle ersichtlich, tritt die Abnahme im engsten Rohr schon bei 0°, bei 48° Unterkühlung, ein. Je enger das Rohr ist, um so mehr geht relativ von der Erstarrungswärme durch Strahlung und Leitung an die Umgebung verloren, daher beginnt, je enger das Rohr ist, um so früher der Abfall der Geschwindigkeitskurve. Beim adiabatischen Prozess müsste der Abfall der Kurve erst bei einer Temperatur eintreten, welche gleich ist der mittleren Schmelzwärme, dividiert durch die mittlere spezifische Wärme der unterkühlten Flüssigkeit. Diese Temperatur würde beim Benzophenon bei ca. — 35° liegen.

Azobenzol.

Schmelzpunkt 68·0° (67·3 unkorr. 67·1 korr.).

Nr. 2	70 ↓ 70 ↑	61·3	6·0	22·2 23·2	21·6 23·4	191 183
	„	56·5	10·8	12·4 12·4	12·6 12·8	336 323
	„	51·0	16·3	8·0 7·8	7·8 7·8	525 525
	„	46·8	20·5	7·4 7·6	7·6 7·6	560 525
	„	41·8	25·5	7·4 7·2	7·6 7·6	560 600
	„	37·0	30·3	7·4 7·2	7·2 7·4	600 600
Nr. 2	70 ↓	61·1	6·2	22·8		183
		56·3	11·0	12·6	12·8	323
		50·6	16·7	8·0	8·0	525
		46·7	20·6	7·4	7·6	560
		41·8	25·5	7·8	7·6	525
		37·4	29·9	7·6	7·4	560

Hydrozimmtsäure.

Schmelzpunkt 48·7° (48·7 unkorr. 48·2 korr.).

Nummer des Rohres	Strecke in mm	Badtemperatur	Unterkühlung	Zeit in Sekunden I.	Zeit in Sekunden II.	K. G. in mm pro Minute
Nr. 2	60 ↓	44·0	4·7	82·6	83·8	43·4
	60 ↑			85·2	76·0	44·4
	„	37·7	11·0	20·8	20·8	171·4
				21·0	20·4	171·4
	„	32·0	16·7	13·0	12·6	276·9
				12·6	13·2	276·9
	„	26·0	22·7	13·0	12·4	276·9
				12·8	12·4	276·9
	„	20·1	28·6	12·6	12·6	276·9
				12·6	12·2	300·0
	„	14·0	34·7	13·2	12·6	300·0
				12·8	12·8	276·9
Nr. 1	60 ↓	44·0	4·7	84·2		42·9
		37·9	10·8	22·2	22·6	163·6
		32·0	16·7	14·0	13·8	257·1
		26·4	22·3	13·6	13·6	257·1
		20·4	28·3	13·2	13·2	276·9

Diphenylamin.

Schmelzpunkt 54° (53·0 unkorr. 52·6 korr.).

Nummer des Rohres	Strecke in mm	Badtemperatur	Unterkühlung	Zeit in Sekunden I.	Zeit in Sekunden II.	K. G. in mm pro Minute
Nr. 2	60 ↓	46·7	6·3	45·2	47·2	76·6
	60 ↑			49·2	47·0	
	„	43·1	9·9	35·0	35·4	103·3
				34·2	34·8	
	„	40·0	13·0	32·4	32·4	111·6
				32·6	32·4	
	„	36·4	16·6	32·2	32·2	112·5
				32·0	32·0	
	„	33·0	20·0	32·4	32·2	112·5
				32·4	32·2	

Salol.

Schmelzpunkt 42—42·50 (41·8 unkorr. 41·3 korr.).

Nummer des Rohres	Strecke in mm	Badtemperatur	Unterkühlung	I.	II.	III.	K. G. in mm pro Minute
Nr. 2	10 ↓	34·5	7·3	525	530	519	1·2
	10 ↑			465	464	475	
	„	29·8	12·0	216	215	214	2·8
				213	214	214	
	„	25·4	16·4	159	159	162	3·7
				159	161	160	



Nummer des Rohres	Strecke in mm	Bad-temperatur	Unterkühlung	Zeit in Sekunden I.		II.	K. G. in mm pro Minute
	„	20·9	20·9	155 155	157 157	157 157	3·8
	„	15·5	26·3	151 150	149 147	144 149	4·0

Benzoësäureanhydrid.

Schmelzpunkt 42° (41·7 unkorr. 41·2 korr.).

Nummer des Rohres	Strecke in mm	Bad-temperatur	Unterkühlung	I.		II.	K. G. in mm pro Minute
Nr. 1	50 ↓	33·5	8·2	107	107	107	28·0
		28·5	13·2	101	100	100	30·0
		23·5	18·2	100	100	100	30·0
		18·5	23·2	100	100	100	30·0
		13·6	28·1	90	90	90	33·3

Gujacol.

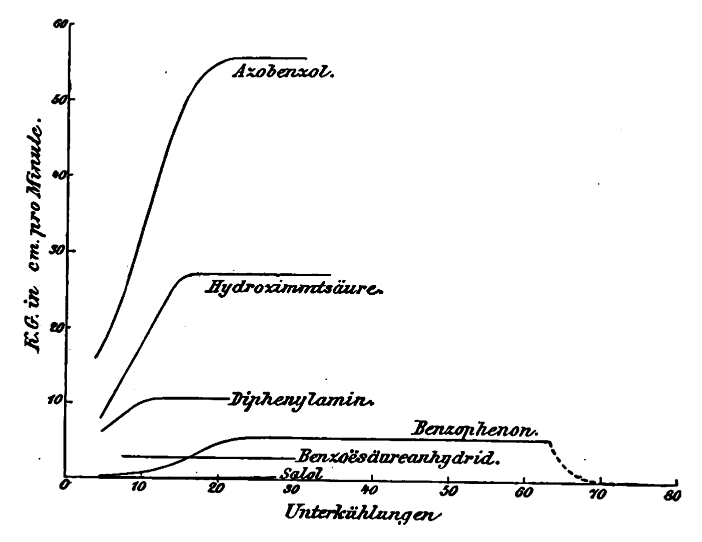
Schmelzpunkt 28·6 unkorr.

Nummer des Rohres	Strecke in mm	Bad-temperatur	Unterkühlung	I.		II.	K. G. in mm pro Minute
Nr. 1	30 ↓	0°	28·6	122	120	124	4·9
		— 10	38·6	107	106	108	5·6
		— 17	45·6	105	104	106	5·7
Nr. 2	30 ↓	+ 17	21·6	190			3·2
		+ 13	15·6	146			4·1
		+ 9	19·6	132			4·5
		+ 0	28·6	107·6			5·6
		— 17	45·6	137			4·4
		— 20	48·6	157			3·8
Nr. 3	30 ↓	0	48·6	107			5·6

Das Gujacol verdanken wir der Freundlichkeit des Herrn Prof. Dr. H. Griesbach in Mülhausen-Elsass. Man bemerkt, dass die konstante maximale K. G. des Gujacols ca. 5·6 mm pro Minute beträgt, und dass das Temperaturintervall der konstanten Werte der K. G. recht klein ist. Nach den Bestimmungen im breitesten Rohr No. 1 zu urteilen, erstreckt sich dasselbe nur von — 5 bis — 20°, dann beginnt der Abfall der K. G., was die Beobachtungen in den engeren Röhren beweisen.

Bei — 19° bildet sich zuweilen spontan eine zweite Modifikation des Gujacols, deren K. G. bei — 19° 40 mm pro Minute beträgt. Dieselbe ist bei dieser Temperatur ca. 8mal so gross als die maximale Geschwindigkeit der ersten Modifikation vom höheren Schmelzpunkt.

Umstehendes Diagramm ermöglicht eine schnelle Orientierung über die Abhängigkeit der K. G. von der Unterkühlung und der Natur des Stoffs.



Die konstante maximale K. G. hat bei verschiedenen Substanzen ausserordentlich verschiedene Werte, eine Zusammenstellung findet sich in folgender kleinen Tabelle:

Phosphor, gelb	60000	mm pro Minute (Gernez)
Azobenzol	570	
Hydrozimmtsäure	280	
Diphenylamin	112	
Benzophenon	55	
Gujacol	6	
Salol	4	
Betol	1	

Wir kennen nur wenige Eigenschaften, welche in so hohem Masse mit der Art des Stoffs sich ändern. Die K. G. gleicht in dieser Beziehung ganz den Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen. Die Beziehung der K. G. zu anderen Eigenschaften, besonders zur Schmelzwärme ist noch vollständig unerforscht geblieben. Bevor diese Frage in Angriff genommen werden kann, wäre ein viel reicheres Thatsachenmaterial zu beschaffen.

Im Juli 1897.

Referate.

1. **Über die verschiedenen Geschwindigkeiten, mit denen sich die atmosphärischen Gase im Wasser verbreiten, und über die biologische Bedeutung zweier von diesen Grössen** von G. Hüfner (Archiv f. Anatomie und Physiologie, physiologische Abt. 1897, 112—131). Es wird eine kurze und übersichtliche Darlegung der bereits berichteten Arbeiten über die Diffusionsgeschwindigkeiten gelöster Gase (**22**, 640) gegeben. Daran werden Auseinandersetzungen über die Verkehrsverhältnisse des Sauerstoffs im Bodensee und Entwicklungen über den Gasverkehr zwischen Blut und Atemluft in der Lunge geschlossen. *W. O.*

---

2. **Die „Einheit" der Atomgewichte** von F. W. Küster (Zeitschr. f. anorg. Chemie, **14**, 251—255. 1897). In derselben Zeitschrift hatte K. Seubert (Zeitschr. f. anorg. Ch. **13**, 229) den Vorschlag gemacht, nunmehr das unhaltbar gewordene Atomgewicht des Sauerstoffs 15·96, das von ihm und L. Meyer vorgeschlagen war, aufzugeben, und durch 15·88 zu ersetzen, sowie demgemäss die vorhandenen Atomgewichte umzurechnen. Der Verf. wendet sich mit den bekannten Gründen gegen diesen Vorschlag und betont insbesondere, dass auch jetzt noch zahlreiche Verhältnisse zum Sauerstoff genauer bestimmt seien, als das Verhältnis Sauerstoff: Wasserstoff, während die Aussicht auf die genauere Bestimmung dieses Verhältnisses sehr gering ist. *W. O.*

---

3. **Bemerkung über die Veränderlichkeit des Dissociationskoëffizienten mit der Temperatur** von S. R. Milner (Phil. Mag. (5) **43**, 286—290. 1897). Der Aufsatz enthält einen Beweis des Satzes von van't Hoff über die Verschiebung des Dissociationsgewichts mit der Temperatur: $d(\ln K)/dT = Q/RT^2$, der durch die Betrachtung eines Kreislaufes an einem binären Elektrolyten geliefert wird. Denkt man sich diesen umkehrbar unter Gewinnung der Volumenergie durch eine halbdurchlässige Scheidewand verdünnt, und dann bei etwas geänderter Temperatur wieder auf sein früheres Volum gebracht, so ergiebt die Ausrechnung der entsprechenden Vorgänge den genannten Satz. Die Einzelheiten der Rechnung mögen in der Abhandlung nachgelesen werden. *W. O.*

---

4. **Über die Änderung der freien Energie bei Bildung unlöslicher Quecksilberverbindungen** von St. Bungarszky (Zeitschr. f. anorgan. Chemie **14**, 145—163. 1897). Die elektromotorische Kraft einer umkehrbaren Kette misst bekanntlich die freie Energie der zugehörigen chemischen Reaktion; sie steht ferner mit der Gesamtenergie desselben Vorganges durch den Temperaturkoëffizienten der elektromotorischen Kraft in Beziehung. Der Verf. hat, wie früher Czapski, Gockel, Jahn u. a. für Reaktionen, deren Gesamtenergieänderung aus thermo-

chemischen Vorgängen bekannt war, die beiden anderen Werte gemessen, um Gewissheit darüber zu haben, dass die vorausgesetzte Reaktion auch wirklich umkehrbar war. Benutzt wurden Quecksilberverbindungen; durch besondere Sorgfalt in der Reinigung des Materials gelangte der Verf. zu recht konstanten (innerhalb einiger Zehntel Millivolt) Ketten. Um den Einfluss der Flüssigkeiten an der Berührungsstelle der beiden Lösungen auszuschalten, wurde statt des Wassers zur Auflösung des löslichen Elektrolyts eine vielmal stärkere Lösung eines indifferenten Elektrolyts benutzt, z. B. $HgCl$ in 0·01 KCl, gegen $HgBr$ in 0·01 KBr, die beiden Salze in norm. KNO_3 gelöst. Dadurch erhält die Planck sche Gleichung für die Diffusionskette die Gestalt $\pi = 0{\cdot}0250 \log C(u+v)/(C(u+v)+\varepsilon v')$, wo C die Konzentration des indifferenten, ε die des wirksamen Elektrolyts, und u und v die Wanderungsgeschwindigkeiten sind.

Die beobachteten elektromotorischen Kräfte für 0° und ihre Temperaturkoëffizienten sind nachstehend verzeichnet: die Bezeichnungsweise der Ketten, deren Elektroden ausschliesslich Quecksilber war, ist an sich verständlich.

Hg, Cl, Br	0·1311	— 0·000144
Hg, $C_2H_3O_2$, Br	0·2667	— 0·00104
Hg, Cl, J	0·3131	— 0·000268
Hg, $C_2H_3O_2$, J	0·4498	— 0·00118
Hg, Cl, OH	0·1483	+ 0·000837
Hg, $C_2H_3O_2$, OH	0·2641	— 0·000081
Hg, Cl, SO_4	0·3131	— 0·000627
Hg, Cl, HS	0·8781	+ 0·000748
Hg, Cl, 0·01$HgNO_3$	0·3109	— 0·000621

Der Vergleich dieser Zahlen mit den Bildungswärmen durch die Formel von Helmholtz ergab, dass bis auf die beiden letzten Ketten eine genügende Übereinstimmung vorhanden war. Bei der Ausrechnung der freien Energie der fraglichen Reaktionen in Kalorien ergab sich folgende Tabelle:

	Gesamte	freie Energie	Wärmetönung
$HgCl—HgBr$	39·4 K	29·7 K	40·1 K
$HgAc—HgBr$	126·2	57·2	120·0
$HgCl—HgJ$	89·3	71·3	92·4
$HgAc—HgJ$	178·3	98·8	172·8
2 $HgCl—Hg_2O$	— 37·1	75·7	— 32·8
2 $HgAc—Hg_2O$	132·3	121·4	132·7
2 $HgCl—Hg_2SO$	223·8	139·4	233·3

Es ergiebt sich, dass in den meisten Fällen die freie Energie kleiner ist, als die gesamte. Im Falle Quecksilberchlorür-Quecksilberoxydul ist aber die freie Energie nicht nur grösser, als die gesamte, sondern letztere ist sogar negativ, d. h. wir haben hier eine chemische Reaktion, die freiwillig unter Abkühlung verläuft, und dennoch nach aussen Arbeit leisten kann.

Die beiden letzten Reaktionen der ersten Tabelle ergaben keine Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung. Der Temperaturkoëffizient der letzten (mit Merkuronitrat) ist eine Funktion der Temperatur, was auf Nebenreaktionen deutet. Was die vorletzte, Quecksilber in Kaliumsulfhydridlösung gegen Kalomel anlangt, so nimmt der Verf. an, dass die mit der Annahme, dass Queck-

silbersulfid entsteht, berechnete Reaktion nicht den wirklichen Vorgang ausdrückt, sondern dass sich primär ein Quecksilbersulfhydrür bilde.

Zum Schluss entwickelt der Verf. eine Schreibweise von Gleichungen für den chemischen Vorgang und die freie Energie, die den üblichen thermochemischen Gleichungen nachgebildet ist. Nur müssen, da die Werte in hohem Masse von der Konzentration der beteiligten Stoffe und der Temperatur abhängig sind, beide Grössen in den Gleichungen zum Ausdruck gebracht werden. Zum Unterschiede von den gewöhnlichen Energiegleichungen schliesst er sie in eckige Klammern.

Hier würde der Ref. noch einen weiteren Schritt, nämlich die Beziehung auf festzusetzende willkürliche Anfangszustände vorschlagen, durch welche man ein noch einfacheres System von Werten, den Bildungswärmen vergleichbar, gewinnen könnte. *W. O.*

---

5. **Untersuchungen über die Gasverbindungen** von H. Hélier (Ann. chim. phys. (7) **10**, 521—556. 1897). Die Abhandlung beginnt mit der Beschreibung eines Ofens, in welchem das Untersuchungsrohr auf bestimmte Temperaturen während längerer Zeit erhitzt werden konnte. Dieser besteht wesentlich aus einer Einrichtung, ähnlich dem Ofen für organische Analyse, nur mit Zugvorrichtung und von beiden Seiten schräg gestellten Brennern, die einzeln einstellbar sind, und einem dicken Eisenrohr, in welchem das Versuchsrohr von Porzellan untergebracht wird. Es sind Tabellen über die zeitliche und räumliche Konstanz der Temperatur mitgeteilt; erstere wird durch einen Gasdruckregler gesichert und schwankt bei 550° um etwa 10° während einiger Stunden. In der Erstreckung der Rohre wurden Temperaturunterschiede bis etwa 20° beobachtet.

Das Versuchsrohr bestand aus Porzellan, mit angekitteten Kappen aus Platin. Als Kitt diente geschmolzenes Chlorsilber, das sehr empfohlen wird. Das Innere war mit Stäben aus glasiertem Porzellan gefüllt, um den Gasen eine möglichst grosse Oberfläche für die Zu- und Abführung der Wärme zu bieten. Durch dies Rohr wurde das zu untersuchende Gasgemisch (meist Knallgas) geleitet, und durch die Ablesung des Gasometers vor und nach dem Versuch, wie durch die Bestimmung des gebildeten Produkts (Wasser oder Kohlensäure) mittels Wägung der angebrachten Absorptionsröhren konnten die erforderlichen Grössen für die Berechnung des Vorganges gewonnen werden.

Die Versuche bezogen sich auf die teilweise Verbindung des Sauerstoffs und Wasserstoffs zu Wasser. Die sehr auffallenden Ergebnisse dieser Versuche sind bereits nach anderen Quellen kurz (**20**, 610) berichtet worden; wegen ihrer unerwarteten Beschaffenheit seien sie hier eingehender wiedergegeben.

Wurde gewöhnliches, richtig zusammengesetztes oder normales Knallgas längere Zeit auf etwa 420° erhitzt, so verwandelt es sich zu 34 bis 43% in Wasserdampf; dies Gemisch ändert seine Zusammensetzung nicht weiter bei noch so langem Erhitzen; 15 Sekunden genügten dazu im allgemeinen. Wird kürzer erhitzt, so ist die verbundene Menge geringer; es handelt sich also um einen fortschreitenden Vorgang, der stehen bleibt. Zwischen dieser Grenze und der Temperatur besteht folgende Beziehung:

180°	0·04%
200	0·12
239	1·3

260°	1·6 %
331	9·78
376	25·11
416	35·7
433	39·81
498	56·38
620	84·52
637	85·65
825	96·1
845	Explosion.

Diese Zahlen stehen in Widerspruch mit den bisherigen Angaben, sowohl was den Anfang der Reaktion bereits bei 180° anlangt, wie, dass man ohne Explosion die Erhitzung bis 825° treiben kann, da doch z. B. Mallard und Le Chatelier die Explosionstemperatur auf 530° angeben. Der Verf. schreibt dies der erfolgreichen Konstanterhaltung der Temperatur durch die Porzellanfüllung seines Apparats zu, welche die Reaktionswärme sofort ableitet.

Fügt man dem normalen Knallgas Stickstoff zu, so wird die durch die Reaktion gebildete Wassermenge für jede Temperatur geringer, und zwar ungefähr proportional der Menge des Zusatzes. Ein Überschuss von Sauerstoff vermehrt dagegen die Menge, ebenso ein Überschuss von Wasserstoff, nur wirkt dieser schwächer. (Eine Berechnung der mitgeteilten Zahlen nach dem Massenwirkungsgesetz lässt nur geringe Übereinstimmung erkennen. Ref.)

Ähnlich verhält sich Kohlenoxydknallgas. Die Beziehung zwischen Temperatur und umgesetzter Menge ist:

195°	0·13	418	3·41
302	0·44	468	4·64
365	1·41	500	6·2
365	1·01	504	7·3
408	3·03	566	14·43

Auch hier wird das Gleichgewicht durch die Gegenwart von Stickstoff nach der Seite des geringeren Umsatzes verschoben. Ein Überschuss von Sauerstoff vermehrt, ein solcher von Kohlenoxyd vermindert dagegen die Menge.

Beim Erhitzen in Glasröhren liessen sich die beschriebenen Thatsachen nicht erhalten; vielmehr war die Verbindung vollständig; das verdichtete Wasser war aber stark alkalisch. In Röhren von Krystallglas fand eine Reduktion des enthaltenen Bleis durch den Wasserstoff statt. Glasröhren, die innen versilbert waren, gaben beim ersten Gebrauch vollständige Verbindung; dabei war aber das Silber mit gelber Farbe vom Glase gelöst worden, und beim zweiten Versuch fand teilweise Verbindung mit wechselnden Verhältnissen statt.

Ferner wirkt die Gegenwart vorhandenen Wasserdampfes in der erwarteten Weise, indem sie die Menge des sich verbindenden Knallgases herabdrückt. Doch waren die Versuche nicht unter solchen Umständen angestellt, dass sich quantitative Schlüsse aus ihnen ziehen liessen.

Bei der Zusammenstellung der Ergebnisse wird vom Verf. Gewicht darauf gelegt, dass es sich hier um eine neue Art chemischer Erscheinungen handelt; der Vorgang der Wasserbildung unter den geschilderten Umständen ist zwar begrenzt und von den Mengen der Bestandteile abhängig; er ist aber nicht umkehrbar,

denn Wasserdampf lässt sich bei den benutzten niedrigen Temperaturen nicht dissociieren. Hier wird also die Reaktionsgeschwindigkeit gleich null, ohne dass der Vorgang durch einen entgegengesetzten rückgängig gemacht würde.

Es ist nicht in Abrede zu stellen, dass allerdings diese Verhältnisse sich in auffallendem Gegensatze zu der Art der bisher bekannten chemischen Gleichgewichte stehen. Auch die von van Bemmelen kürzlich geschilderten irreversiblen und hysteretischen Vorgänge (**23**, 169) sind hier schwerlich zum Vergleich heranzuziehen, weil es sich dort um Zustandsänderung fester Körper handelt, die bei Gasen ausgeschlossen erscheint. Jedenfalls verdienen die Versuche sorgfältiger Prüfung und Erweiterung; insbesondere wäre es interessant zu sehen, ob bei Temperaturen von 300 bis 500° sich Knallgas unter jenen Versuchsumständen durch den elektrischen Funken zur vollständigen Verbindung bringen lässt. *W. O.*

---

6. **Wirkungen, welche die Lösungen der Alkalihaloïdsalze durch ihre Säuren oder Basen erfahren** von A. Ditte (Ann. chim. phys. (7) **10**, 556—574. 1897). Über die Einzelheiten dieser Arbeit ist bereits nach anderer Quelle (**23**, 359) berichtet worden; die vorliegende ausführlichere Abhandlung enthält ebensowenig wie jene Mitteilungen eine Andeutung darüber, ob es dem Verf. bekannt ist, dass die theoretische Lösung des von ihm behandelten Problems bereits vor einer Reihe von Jahren gegeben und seitdem vielfältig bewährt worden ist. *W. O.*

---

7. **Studie über verflüssigte Gase** von P. Villard (Ann. chim. phys. (7) **10**, 387—432. 1897). Es wird zunächst ein Verfahren geschildert, um flüssige Gase möglichst rein und luftfrei zu erhalten; es besteht darin, dass man die Flüssigkeit in einer mit Dreiweghahn versehenen und an die Luftpumpe geschlossenen Röhre verdichtet und durch längeres Sieden unter Austritt der entstehenden Gase von der enthaltenen Luft befreit. Mit so gereinigten Gasen wurden folgende Dampfdrucke gemessen, nachdem durch Messungen an Kohlendioxyd, über welches Zahlen von Amagat vorliegen, die Richtigkeit des Apparates geprüft und bestätigt worden war:

Äthylen.

— 104·0°	1·0 Atm.	— 30·0	18·7 Atm.
— 85·0	2·85	0·0	40·2
— 80·0	3·55	+ 6·0	46·1
— 60·0	7·5	+ 9·5	49·5
— 40·0	14·3	+ 9·9	50·1

Acetylen.

— 90·0° (fest)	0·69 Atm.	— 23·8	13·2 Atm.
— 85·0	1·0	0·0	26.05
— 81·0 (Schmp.)	1·25	+ 5·8	30·3
— 70·0 (flüssig)	2·22	11·5	34·8
— 60·0	3·55	15·0	37·9
— 50·0	5·3	20·2	42·8
— 40·0	7·7		

Ein zweiter Teil des Aufsatzes ist einer Untersuchung der Erscheinungen bei der kritischen Temperatur gewidmet. Es handelt sich wesentlich um die Widerlegung der von Jamin aufgestellten und von Cailletet und Colardeau aufgenommenen Ansicht, dass beim kritischen Punkt keineswegs gemäss der Theorie von Andrews Indentität der Flüssigkeit mit dem Dampfe eintritt, sondern vielmehr nur eine vollständige gegenseitige Löslichkeit der beiden Zustände, die im übrigen voneinander verschieden wären. Wiewohl die Frage bereits in einem für Andrews günstigen Sinne wesentlich erledigt ist (vgl. z. B. Ramsay, **14**, 486), so wird man doch mit Interesse die mannigfaltigen und sinnreichen Versuche kennen lernen, durch welche von neuem die Brauchbarkeit jener alten Auffassung und die Unhaltbarkeit der neuen nachgewiesen wird. Insbesondere ist von den Genannten ein Versuch angeführt worden, in welchem Kohlensäure nebst etwas Jod sich im Versuchsrohr befand, das bei der Erreichung der kritischen Temperatur sich nicht gleichförmig im Rohre verbreitete, sondern in dem unteren Teil blieb, wo sich die Flüssigkeit befunden hatte. Dadurch, dass mittels Abkühlens das meiste Jod in der einen Hälfte der Röhre zum Ankrystallisieren gebracht wurde, welche später zur oberen gemacht wurde, gelang es, den Versuch so zu leiten, dass umgekehrt der anfangs gasförmige Anteil mehr Jod enthielt, als der flüssige. Es handelt sich um eine langsame Diffusion.

Sehr eingehend werden die gewöhnlichen Erscheinungen an einer Natter-Röhre untersucht, wobei sich ergiebt, dass unmittelbar nach der Erreichung der kritischen Erscheinungen die Temperatur im unteren Teil der Röhre wegen der grösseren spezifischen Wärme der Flüssigkeit, sowie wegen der Verdampfungswärme merklich kälter ist, als der obere, und dass dieser Unterschied sich nur langsam ausgleicht. Der Meniskus verschwindet, wenn bei ihm die kritische Temperatur erreicht ist; da der untere Teil der Röhre kälter ist, befindet sich dort thatsächlich Flüssigkeit, welche durch den im kritischen Zustande befindlichen Anteil stetig in den Inhalt des oberen Teils übergeht. Die Dichteunterschiede infolge des hydrostatischen Druckes, die man zur Erklärung meist herangezogen hat, sind nach dem Verf. zwar vorhanden, spielen aber keine so erhebliche Rolle, wie die Temperaturunterschiede. *W. O.*

---

8. **Über die Elektrisierung der Gase durch Röntgenstrahlen und die Absorption derselben durch Gase und Dämpfe** von E. Rutherford (Phil. Mag. (5) **43**, 241—255. 1897). Die Arbeit schliesst sich der des Verf. mit J. J. Thomson (**22**, 654) an, und enthält weitere bestätigende Versuche für die Auffassung der durch X-Strahlen hervorgerufenen Leitfähigkeit der Gase als durch eine (prozentisch sehr geringe) Ionisierung hervorgebracht. Die Absorption der Röntgenstrahlen durch verschiedene Gase erwies sich zu- und abnehmend mit ihrer Fähigkeit, unter den gleichen Umständen leitend zu werden, so dass die aufgenommene Energie wesentlich für den Zweck der Dissociation verwendet zu werden scheint. *W. O.*

---

9. **Über ein hochempfindliches Quadrantenelektrometer** von F. Dolezalek (Ztschr. f. Instrumentenk. **17**, 65—77. 1897). Es wird die genauere technische Beschreibung zweier Ausführungsformen des Elektrometers gegeben, über dessen Prinzip bereits (**21**, 681) berichtet worden ist. *W. O.*

---

10. Über gemischte Halogenplatinate von A. Miolati (Ztschr. f. anorg. Chemie 14, 237—245. 1897). Man kann auf verschiedene Weise Salze von der Zusammensetzung $K_2PtCl_4Br_2$ erlangen, die sich beim Umkrystallisieren etwas in der Zusammensetzung ändern. Der Verf. versuchte die Frage zu entscheiden, ob es sich hier um eine definierte Verbindung, oder ein isomorphes Gemisch der Chloro- und der Bromoverbindung handelt. Doch gelangte er nicht zu bestimmten Ergebnissen, da das Kaliumplatinibromid hydrolytische Zersetzung erleidet, welche sich durch eine zeitlich verfolgbare Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit kennzeichnet. *W. O.*

---

11. Über Kapillaritätskonstanten geschmolzener Metalle von H. Siedentopf (Dissert. Göttingen 1897, 43 S.). Die Messungen wurden durch Bestimmung der Krümmung von Tropfen mit kreisförmiger Grundfläche mittels des Ophthalmometers ausgeführt. Die benutzten Metalle traten im geschmolzenen Zustande durch eine scharfrandige Öffnung von bestimmter Grösse hervor und konnten mittels eines Senkkolbens beliebig erneuert werden. Wenn die Seitenflächen des gebildeten Tropfens an der Berührungslinie der Öffnung senkrechte Tangenten haben, so ist die Bildgrösse ein Minimum; dieser Fall wurde hergestellt und gemessen. Die Messungen wurden in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt, um einer Oxydation der Metalle zuvorzukommen, was auch gelang.

Was die Berechnung der Messungsergebnisse anlangt, so bemerkt der Verf. zunächst: „eine kritische Betrachtung der vorhandenen mehrfach benutzten Formeln lehrt deren Unzulänglichkeit, so dass es erforderlich wurde, hier weiter auszuholen". Es wird ein Weg entwickelt, die in geschlossener Form nicht integrierbare Gleichung der Tropfenoberfläche durch eine Reihe darzustellen, und es wird ferner gezeigt, wie bei der Berechnung der Messungen am besten verfahren wird. Wegen dieser Dinge muss auf die Abhandlung verwiesen werden. Die Zahlenergebnisse enthält die folgende Tabelle:

	ϑ	$\varkappa$	β	$\alpha \frac{mg}{mm}$	γ	$a^2(mm^2)$	c
Cd	318	7·989	0·000170	84·85	0·000419	21·25	0·000255
Sn	226	6·988	0·000144	62·43	0·000272	17·87	0·000164
Pb	325	10·645	0·000129	51·94	0·000287	9·778	0·000166
Hg	—39	13·69	0·000179	46·29	0·000351	6·767	0·000185
Bi	264	10·004	0·000120	43·78	0·000233	8·755	0·000117

Hier bedeutet ϑ die Schmelztemperatur, $\varkappa$ die Dichte des geschmolzenen Metalls, β dessen Ausdehnungskoëffizient, α die Oberflächenspannung bei der Schmelztemperatur, γ deren Temperaturkoëffizient, a^2 die spezifische Kohäsion und c deren Temperaturkoëffizient.

Ein Vergleich der Ergebnisse mit den von Quincke nach der Methode der abfallenden Tropfen erhaltenen zeigt, dass die älteren Werte zwar von gleicher Ordnung, aber alle zu klein gefunden worden sind; auch mit der Verallgemeinerung Quinckes, dass sich die Werte der spezifischen Kohäsion in Gruppen gleicher Grösse ordnen lassen, ist der Verf. nicht einverstanden; noch weniger mit einer von Thaddejew (17, 188) gegebenen Deutung des Grundwertes.

Auch wurde die molekulare Oberflächenenergie und ihr Temperaturkoëffizient bestimmt. Der letztere ist für

Hg	*Bi*	*Pb*	*Cd*	*Sn*
0·65	0·50	0·77	1·50	0·81

Für normale, nicht associierende Flüssigkeiten ist der Koëffizient 2·12, und ein kleinerer deutet auf Association. Der Verf. spricht die Meinung aus, dass die sonst erkannte Einatomigkeit der Metalle hiermit nicht in Widerspruch zu stehen braucht, da man dem Quecksilber, das als Lösungsmittel bei den entsprechenden Bestimmungen gedient hatte, eine dissociierende Kraft zuschreiben könne. Doch hat sich die Einatomigkeit der Metalle auch mit anderen Metallen als Lösungsmittel in den Untersuchungen von Heycock und Neville gezeigt, so dass man allen diesen die gleiche dissociierende Kraft zuschreiben müsste, was im ganzen nicht wahrscheinlich erscheint. Vielmehr ist bei dieser Gelegenheit auszusprechen, dass die Bestimmungen von Molekulargrössen aus dem Temperaturkoëffizienten der molekularen Oberflächenenergie mit denen, die auf den verschiedenen Anwendungen der molekularen Volumenergie begründet sind, überhaupt nicht übereinzustimmen brauchen. Es ist dies ebensowenig der Fall, wie die Molekulargrössen mit den elektrochemischen Äquivalenten zu stimmen brauchen, wie denn auch beide nur durch rationale Faktoren, die von Stoff zu Stoff verschieden sind, in Verbindung stehen. Es handelt sich mit anderen Worten um zwei ganz verschiedene Reihen von Erscheinungen, zwischen denen bisher kein thatsächlicher, sondern nur ein hypothetischer Zusammenhang auf Grund der Korpuskularhypothese vorhanden ist. Das allgemeine Gesetz, welches die sachgemäss gewählten Konstanten der verschiedenen Gebiete verbindet, ist das, dass die Stoffmengen, welche gleiche Werte jener Konstanten ergeben, mit den chemischen Verbindungsgewichten durch einfache rationale Faktoren verbunden sind; für die Werte dieser Faktoren giebt es keine rationelle, sondern nur hypothetische Deutungen.

Schliesslich wird eine von Cantor (Wied. Ann. 47, 422) gegebene Beziehung geprüft, nach welcher der Temperaturkoëffizient der Oberflächenspannung gleich dem 2·33fachen Ausdehnungskoëffizienten ist. Die berechneten Verhältniszahlen sind 1·89 bis 2·46, sie bestätigen also in grober Annäherung jene Beziehung.

W. O.

---

12. **Über Entwicklung der Krystallformen** von V. Goldschmidt (Zeitschr. f. Kryst. 28, 1—35. 1897). Die Einleitungsworte kennzeichnen den Inhalt der Abhandlung folgendermassen: „Aufgabe der Krystallographie ist, die Eigenschaften der Krystalle, darunter die Formen, aus den Eigenschaften der Partikel mechanisch abzuleiten. Das wird erst möglich sein, wenn wir diese Eigenschaften und die auftretenden mechanischen Gesetze kennen. Wir wollen letztere aber erst finden, und zwar mit Hilfe der Eigenschaften der Krystalle, zunächst der Krystallformen. Die nächste Aufgabe ist daher, Beziehungen zwischen den Formen der Krystalle und den Eigenschaften der Partikel aufzusuchen. Zu diesem Zwecke ist das reiche Material der Formenbeschreibung in Tabellen und Bildern übersichtlich zu ordnen; die sich daraus ergebenden Regelmässigkeiten sind in Gruppen zusammenzufassen und durch Hypothesen unter sich und mit den vermuteten Eigenschaften der Partikel zu verknüpfen. Die gefundenen Beziehungen sind in Formeln zu bringen, die einer mechanischen Diskussion fähig sind. Bei dem Versuch einer Mechanik der Krystallpartikeln wird sich zeigen, ob die aufgestellten Begriffe (Definitionen), Hypothesen und Formeln bestehen können, oder ob sie Änderungen



erleiden müssen. Sie haben ihren Dienst gethan und machen besseren Platz, wenn sie die mechanische Behandlung ermöglicht und eingeleitet haben."

Der Verf. schliesst hieran die Bemerkung, dass die Chemie den gleichen Weg gehen müsse. Eine eindringendere Betrachtung der Entwicklung der allgemeinen Chemie zeigt, dass gerade der umgekehrte Weg, die Abwendung von mechanistischen Hypothesen, die grosse Entwicklung und Vertiefung der chemischen Kenntnisse bewirkt hat, von denen die letzten Jahre Zeuge gewesen sind. Und in der Krystallographie selbst hat sich noch eben die rein geometrische Betrachtung für die rationelle Auffassung der Krystallformen der molekular-mechanistischen so weit überlegen gezeigt, dass sie das beste Beispiel für die Notwendigkeit einer solchen voraussetzungsloseren Behandlungsweise der Wissenschaft abgiebt.

Wie der Verf. die oben gekennzeichnete Aufgabe in Angriff nimmt, kann auszugsweise nicht wiedergegeben werden, da die vorliegende Abhandlung selbst der kondensierte Auszug aus den umfassenden Studien des Verf. ist. Bei dem grossen Interesse, welches die Aufgabe einer rationellen Morphologie der Krystallformen hat, ist jeder Versuch zur Aufklärung mit Dank aufzunehmen, und dem interessierten Leser wird der Hinweis genügen.

Nur eine prinzipielle Bemerkung möge hier noch Platz finden. Es wird von den meisten Forschern in diesem Gebiete, insbesondere auch vom Verf. ohne weiteres angenommen, dass die „Kräfte" zwischen den hypothetischen Partikeln die wesentlichste oder alleinige Ursache der Formbildung sind. Dem gegenüber ist zu betonen, dass erfahrungsmässig Beimengungen zur Mutterlauge, bei denen ein Einfluss auf jene Kräfte nicht vorauszusehen ist, einen bedeutenden Einfluss auf die Formgestaltung haben. Ferner ist die einzige Ansicht, welche für die Formbildung wirklich nachweisbare und messbare Ursachen annimmt, und die auf der Betrachtung der Oberflächenenergie zwischen Krystall und Mutterlauge zurückgeht, und welcher nach Ansicht des Ref. daher unzweifelhaft die Zukunft gehört, in unmittelbarem Widerspruch mit der Annahme der ausschliesslichen Beeinflussung der Formausgestaltung durch die Eigenschaften des fertigen Krystalls oder der in ihm vorhandenen Partikeln allein. *W. O.*

---

13. Beitrag zur Syngonielehre von E. von Feodorow (Zeitschr. f. Kryst. **28**, 36—68. 1897). Unter Syngonie versteht der Verf. im Anschluss an Lang, Brezina und Soret das, was bisher in nicht ganz scharf definiertem Sinne als krystallographisches System bezeichnet worden ist. Die Notwendigkeit einer neuen Bezeichnung wird daraus abgeleitet, dass die rein geometrische Symmetriebetrachtung ohne Rücksicht auf das krystallographische Grundgesetz zu ganz anderen Systemen führt, welche mit der krystallographischen Einteilung nicht zusammenfallen. Die Abhandlung enthält demgemäss zunächst eine Ableitung der Syngoniearten auf Grund der Formel für das krystallographische Grundgesetz

$$\sin rr'' / \sin rr'' : \sin rr'' / \sin r'r''' = c,$$

wo r, r', r'', r''' vier verschiedene Kanten derselben Kantenzone (Krystallfläche) sind, und c eine rationale Zahl bezeichnen. Für den Fall einer orthogonalen Zone, in welcher zwei Kanten, bez. Flächen zu einander senkrecht sind, ergiebt sich leicht

$$\operatorname{tang} rr'' : \operatorname{tang} rr''' = c.$$

Ist noch ein zweites Paar senkrechter Kanten vorhanden, so heisst die Zone isotrop. Für eine solche ergiebt sich leicht $\operatorname{tang}^2 rr'' = c'$.

Nun werden die folgenden Syngoniearten unterschieden. Die trikline besitzt keine orthogonale und demnach auch keine isotrope Zone. Die monokline besitzt orthogonale Zonen, deren Achsen alle in einer Fläche liegen, die rhombische solche, deren Achsen in drei zu einander senkrechten Flächen liegen.

Ferner folgen die Arten mit einer isotropen Zone; hier giebt es die hexagonale und die tetragonale, und zwar wird nachgewiesen, dass beide nicht vereinigt werden können, da sich bei der Beziehung der hexagonalen Zone auf die tetragonale Symmetrie ein Widerspruch gegen das Grundgesetz ergiebt. Mehr als eine isotrope Zone führt zu einer einzigen Syngonieart, der kubischen.

Es wird nun weiter gezeigt, dass für eine isotrope Zone als charakteristischer Wert die Quadratwurzel aus einer ganzen Zahl auftritt, und zwar ist sie die Quadratwurzel aus der Summe der Quadrate der Indices. Dieselbe Zahl ist gleichzeitig der Tangente des Winkels proportional, welche zwei Zonenflächen miteinander bilden.

Dadurch ergiebt sich die Möglichkeit, aus der Messung eines einzigen Winkels einer Zone deren charakteristische Zahl und deren Indices zu berechnen. Auf die Art der Rechnung kann hier nicht eingegangen werden, ebensowenig auf die weiteren Anwendungen dieser Betrachtungen zur Entscheidung über die Syngonieart eines gegebenen Krystalls aus der Messung von vier Flächen, unter denen nicht drei tautozonale sind. Das Mitgeteilte wird genügen, um den Charakter und die Bedeutung der Abhandlung zu kennzeichnen. *W. O.*

---

14. Über die Berechnung von *C/c* nach der Methode von Clement und Desormes von R. Swyngedauw (Journ. de phys. (3) 6, 129—131. 1897). Für das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen gilt allgemein

$$\frac{C}{c}=\frac{p_2-p_1}{p_3-p_1}\cdot\frac{v_3-v_1}{v_2-v_1},$$

wo sich die p und v auf die zusammengehörigen Werte der drei Phasen des Entspannungsversuches beziehen. Gewöhnlich rechnet man $\frac{v_3-v_1}{v_2-v_1}=1$; genauer ist folgendermassen zu rechnen.

Für alle Zustandsänderungen eines Gases ist

$$p\,dv+v\,dp=R\,dt;$$

wendet man dies auf den Versuch an, und beachtet, dass $t_1=t_3$, so ist

$$p(v_2-v_1)+v(p_2-p_1)=R(t_2-t_1)$$
$$p(v_3-v_1)+v(p_3-p_1)=R(t_3-t_1)$$
$$p(v_1-v_3)+v(p_1-p_3)=0,$$

woraus mit Bezug auf die erste Gleichung folgt

$$\frac{C}{c}=\frac{p_2-p_1}{p_3-p_1}\cdot\frac{1}{1+\frac{p}{p_1-p_3}\cdot\frac{v_2-v_3}{v}}.$$

In das neben dem p-Verhältnis stehende Korrektionsglied tritt wesentlich die Volumänderung des Gefässes wegen der Bewegung der Flüssigkeit im Manometer ein, und der Verf. zeigt, zu welchen Fehlern diese Vernachlässigung führen kann. Im übrigen wird hervorgehoben, dass bei der Berechnung das Boylesche Gesetz nur im Korrektionsgliede zur Geltung kommt und also für die Anwendung der Methode nicht vorausgesetzt ist. Diese gilt also für jedes Gas. *W. O.*

---

15. Eine Eigenschaft der Verdampfungswärme verflüssigter Gase von G. Bakker (Journ. de Phys. (3) **6**, 131—133. 1897). In der Gleichung $T\frac{dp}{dT} = \frac{r}{s-\sigma}$, wo σ und s die spezifischen Volume von Flüssigkeit und Dampf sind, wird beim kritischen Punkt gleichzeitig $s - \sigma$ und ν gleich null, so dass die rechte Seite die nichtssagende Gestalt $\frac{0}{0}$ erhält. Alsdann kann man wie bekannt schreiben:

$$T\frac{dp}{dT} = \frac{dr/dT}{ds/dT - d\sigma/dT}.$$

Beim kritischen Punkt ist nach der Gestalt der Isotherme $dp/d\sigma = dp/ds = 0$ und in dessen Nähe $dp/d\sigma = +\varepsilon$, $dp/ds = -\varepsilon$, wo ε eine kleine positive Zahl bedeutet.

Ferner ist $\frac{dT}{d\sigma} = \frac{dT}{dp} \cdot \frac{dp}{d\sigma}$. Nun hat beim kritischen Punkt $\frac{dT}{dp}$ einen endlichen Wert, $dp/d\sigma = +\varepsilon$, somit ist $d\sigma/dT = +\infty$.

Auf gleiche Weise ergiebt sich beim kritischen Punkt $ds/dT = -\infty$, folglich $ds/dT - d\sigma/dT = -\infty$.

Da nun $\frac{dp}{dT}$ beim kritischen Punkt endlich und positiv ist, und in dem gleichen Bruch $\frac{dr/dT}{ds/dT - d\sigma/dT}$ der Nenner $-\infty$ ist, so muss es auch der Zähler sein, und es folgt

$$\frac{dr}{dT} = -\infty,$$

was der Ausdruck eines von Mathias (**23**, 160) gefundenen Gesetzes ist, dass der Tangente an der Kurve Verdampfungswärme: Temperatur beim kritischen Punkt senkrecht zur Abscissenachse wird.

Das wird auch für die innere Verdampfungswärme $\varrho = r - p(s - \sigma)$ bewiesen.

W. O

---

16. Zur Symmetrie der Krystalle. V. von J. Beckenkamp (Zeitschr f. Kryst. **28**, 69—102. 1897). Die Richtung der vorliegenden Untersuchungen ist aus früheren Mitteilungen bekannt. In der vorliegenden hat der Verf. eine eingehende Untersuchung des Baryts nach krystallographischer, pyroelektrischer und chemischer (Ätzfiguren und Wachstumserscheinungen) Seite genommen. Zwischen den beobachteten Erscheinungen stellt er dann durch Annahmen über primäre elektrische Ladungen der Krystallelemente einen hypothetischen Zusammenhang her, über den die Abhandlung nachzusehen ist.

W. O.

---

17. Über die Brechungskoëffizienten der blauen und grünen Lösungen des Chromalauns von Ch. Soret, A. Borel und E. Dumont (Archives sc. phys. et nat. (4) **3**, 376—381. 1897). Es wird festgestellt, dass die Lösungen des Kalium- wie Ammoniumchromalauns durch Erhitzen und den entsprechenden Übergang in die grüne Form ihren Brechungskoëffizienten um etwa 40 bis 60 Einheiten der fünften Stelle vermindern. Mehr haben die drei vereinigten Forscher nicht herausgebracht.

W. O.

---

18. Oberflächenspannung des Wassers und der wässerigen Lösungen von H. Sentis (Journ. de Phys. (3) **6**, 183—187. 1897). Für reines Wasser wurde

der Wert der Oberflächenspannung gleich $2F = 15{\cdot}520 - 0{\cdot}03144\,t$ mg/mm oder $F = 76{\cdot}09 - 0{\cdot}1540$ Dyne/cm gefunden. Für Salzlösungen wird der Satz aufgestellt, dass die Substitution von n Molekeln Wasser durch n Molekeln Salz die Oberflächenspannung um einen Betrag vermehrt, der proportional n ist.

Ist ferner f die Oberflächenspannung des Wassers, F die der Salzlösung bei derselben Temperatur, u das Volum von 100 Mol Wasser, v das Volum der Lösung aus $100 - n$ Mol Wasser und n Mol Salz (wasserfrei), Φ eine Grösse, die durch die Gleichung $F\sqrt[3]{\frac{v}{u}} = \frac{100-n}{100}f + \Phi$ definirt ist, so wurde gefunden:

Φ ist unabhängig von der Temperatur zwischen 0° und 30°.

Φ/n ist nahezu konstant für Salze, die sich unter starker Temperaturerniedrigung in Wasser lösen; für die, die im wasserfreien Zustande sich unter Wärmeentwicklung in Wasser lösen, nimmt es langsam mit der Konzentration zu.

Der konstante Wert von Φ/n oder sein Grenzwert ist nahezu gleich 1·66 Dyne/cm für Salze mit zwei Radikalen und 3/2 mal grösser für Salze mit drei Radikalen (d. h. ist proportional der Zahl der Ionen).

An diesen Bericht schliessen sich Bemerkungen über den Randwinkel. Es wird ein Versuch beschrieben, bei dem durch eine unter spitzem Winkel auslaufende Wasserschicht mikroskopisch eine darunter befindliche Linie beobachtet wird, die unter 45° gegen den brechenden Winkel des so gebildeten Wasserprismas geneigt ist. Hat das Wasser einen endlichen Randwinkel, so muss man die Linie in zwei Hälften gebrochen und diese gegeneinander verschoben sehen; ist dagegen der Randwinkel null, so kann die Linie nur etwas gekrümmt erscheinen. Es trat immer das letztere bei frischen Oberflächen ein; war nach einiger Zeit das benetzende Wasser verdunstet, so trennte sich infolge des nun auftretenden Randwinkels die Linie in der vorgesehenen Weise. Demnach zeigt Wasser gegen Glas den Randwinkel Null. Gegen die dagegen sprechenden Versuche von Quincke werden Einwendungen optischer Natur erhoben, denen zufolge der Anschein eines Randwinkels auch bei stetiger Krümmung entstehen muss. *W. O.*

---

19. Bemerkung über die osmotische Theorie der Voltaschen Zelle von H. M. Goodwin (Phys. Review **4**, 242—246. 1896). Der Verf. widerlegt einige unbegründete Einwände, welche Bancroft (Phys. Rev. **3**, 250) gegen die genannte Theorie erhoben hatte. *W. O.*

---

20. Über Pleochromismus pflanzlicher und tierischer Fasern, die mit Silber- und Goldsalzen gefärbt sind von H. Ambronn (Ber. sächs. Ges. der Wiss., Dez. 1896, 16 S.). Früher hatte der Verf. mehrfach Pleochromismus anisotroper organischer Gebilde erzeugen können, indem er Farbstoff einlagerte, welcher im krystallinischen Zustande die gleiche Eigenschaft habe, und er hatte angenommen, dass es sich um eine orientierte Ausscheidung von Farbstoffkrystallen handelte, so dass dem Gewebe nur eine mechanische Wirkung zukam, die optische dagegen von den Krystallen des Farbstoffes ausging. Färbt man indessen solche anisotrope organische Gebilde, z. B. Schnitte aus Fichtenholz, derart mit Silber, dass man sie in einer 1—2% Lösung von Silbernitrat einige Tage im Dunkeln liegen lässt, auswäscht und nach dem Behandeln mit Alkohol und Xylol in Kanadabalsam legt, so zeigen sie lebhafte Farben zwischen rot und grün, wenn man sie durch ein Nicol be-



trachtet, dessen Ebene zur längeren Elastizitätsachse senkrecht steht. Auch kann man ähnliche Färbungen erhalten, wenn man Krystall von festem Silbernitrat mit den Schnitten oder Fasern in Berührung bringt und einige Tage liegen lässt; es diffundiert, die Färbung langsam in das Gewebe hinein. Dabei erscheinen konzentrische Ringe mit scharfen Konturen (die vielleicht auf die gleichen Ursachen zurückzuführen sind, wie die *A*-Linien Liesegangs, vgl. Ref. **23**, 365). Auch mit Goldlösung von 1 bis 2 %, in die man die Schnitte auf einige Zeit bringt, worauf man austrocknen lässt und belichtet, kann man ähnliche Färbungen erhalten.

Da diese Versuche der Deutung widersprechen, die der Verf. seinen früheren Beobachtungen gegeben hatte, so erörtert er, ob man etwa ein anisotropes und pleochroïtisches Gold und Silber in den Präparaten annehmen dürfe, das dem gewöhnlichen Metall heteromorph wäre, doch lehnt er diese Annahme ab. Auch die nächstliegende Annahme, dass die Ablagerung des Niederschlages in Schichten oder Streifen, die ein anisotropes räumliches Netz bilden, stattfindet, erscheint ihm nicht wahrscheinlich, da dann alle Färbungen (die sich solchergestalt ablagern) die Erscheinung zeigen müssten. Zuletzt entscheidet er sich für die Annahme, dass der abgelagerte Farbstoff durch die Einwirkung des Trägers gleichzeitig anisotrope Beschaffenheit und Orientierung angenommen habe, und führt zur Stütze dieser Ansicht die von Kundt (Wied. Ann. **27**, 59) beobachtete Erscheinung an, dass Metallspiegel, die durch kathodische Zerstäubung gebildet waren, sich doppelbrechend zeigten. Auch führt er eine Beobachtung von Lasaulx an, nach welcher Würfel von Chlorsilber durch Druck doppelbrechend und pleochroïtisch wurden. *W. O.*

---

21. **Polarisation und innerer Widerstand einer galvanischen Zelle** von B. E. Moore und H. V. Carpenter (Phys. Review **4**, 329—336. 1897). Zur Untersuchung gelangte eine „Karbon-Diamond-Zelle", wesentlich eine Kohlen-Zinkkette mit Salmiaklösung ohne Depolarisator, und die Frage war, an welcher der Elektroden sich der Abfall der elektromotorischen Kraft ausbildet, den die Zelle beim Kurzschluss zeigt. Zu diesem Zwecke wurde eine Nebenelektrode aus Kohle in die Zelle gebracht und die Spannungen gegen diese mit Hilfe eines Pendelunterbrechers mit Kondensator und ballistischem Galvanometer gemessen. Zweckmässiger wäre irgend eine unpolarisierbare Elektrode gewesen, wie denn auch die Verf. Schwierigkeiten infolge der Polarisation der Nebenelektrode zu überwinden hatten. Die Ergebnisse der Beobachtungen waren wesentlich die zu erwartenden: es polarisiert sich vorwiegend die Kohlelektrode, ein wenig auch das Zink, was sachgemäss auf eine oberflächliche Konzentration von Zinkionen zurückgeführt wird; umgekehrt erholt sich die Zinkelektrode viel schneller. *W. O.*

---

22. **Die Bleikette** von B. E. Moore (Phys. Review **4**, 353—374. 1897). Nach einer geschichtlichen Darstellung der früheren Theorien des Bleisammlers wird die von Le Blanc in dessen Lehrbuch der Elektrochemie gegebene Ansicht entwickelt, nach welcher es sich wesentlich um die Umwandlung der zweiwertigen Bleiionen in vierwertige an der positiven Elektrode handelt. Eine Ableitung mit Hilfe des thermodynamischen Potentials ergiebt dieselbe Formel, wie der unmittelbare Ansatz nach Nernst, wonach die elektromotorische Kraft der Differenz der Logarithmen des Verhältnisses zwischen Lösungsdruck der Kathoden-,

bez. Anodensubstanz und dem osmotischen Gegendruck der entsprechenden Ionen in der Lösung proportional ist.

Zur Prüfung der Theorie wurden Versuche über die Ladung, Entladung und Erholung einer Sammlerzelle mit verschiedenen Stromstärken gemacht, indem mittels eines Pendelunterbrechers in sehr kurzen Zeiträumen nach dem Öffnen, bez. Schliessen des Stromes beobachtet wurde. Das Ergebnis war das erwartete: bei starken Strömen bildet sich eine schnell vorübergehende Konzentrationspolarisation aus, deren Gang auch der zu erwartenden logarithmischen Kurve ähnlich war. Ebenso stimmt es mit der Erwartung überein, dass der Verlust beim Vergleich der Lade- und Entladekurven um so grösser ausfällt, je grösser die Stromdichte an der Elektrode ist. Denn zur Beseitigung der Konzentrationspolarisation ist man wesentlich auf die Diffusion angewiesen, und diese ist um so wirksamer, je mehr Zeit man ihr lässt. *W. O.*

---

23. Über einen interessanten Fall der krystallinen Entschmelzung von V. Goldschmidt (Zeitschr. f. Kryst. 28, 169—173. 1897). Setzt man zwei Tropfen von geschmolzenem Furfuraldoxim, das bei 73° schmilzt und leicht bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, nahe nebeneinander auf den Objektträger und bringt den einen zum Erstarren, so beobachtet man, dass von dem letzteren aus Krystalle dem flüssig gebliebenen Tropfen mit beschleunigter Geschwindigkeit entgegenwachsen, bis schliesslich eine sich vorschiebende Krystallnadel den flüssigen Tropfen erreicht und ihn zum Erstarren bringt. Die Erscheinung wird sachgemäss auf den Umstand zurückgeführt, dass der Dampfdruck der überkalteten Flüssigkeit grösser ist, als der der Krystalle. *W. O.*

---

24. Die Spektren des Argons von J. Trowbridge und Th. W. Richards (Amer. Journ. of Sc. (4) 3, 15—20. 1897). Mit Hilfe einer Akkumulatorenbatterie von 5000 Zellen wurde festgestellt, dass bei einer Spannung von 2000 V in einer Röhre von 1 mm Druck das rote Spektrum des Argons auftritt; hat das Gas höheren Druck, so ist auch eine höhere Spannung erforderlich. Ist der Strom im Gange, so genügt geringe Spannung; zwischen den Enden der Röhre wurden Spannungen von 630 V aufwärts beobachtet.

Bringt man einen Kondensator an, so ändert dies nichts; wird aber eine Funkenstrecke dazu eingeschaltet, so entsteht sofort das blaue Spektrum, während der Kondensator einen summenden Ton von sich giebt; im Drehspiegel erweist sich die Entladung als unstetig. Welches Potential für diese Art der Entladung erforderlich ist, wurde nicht ermittelt, doch sind 2000 V jedenfalls genügend, im Gegensatz zu einer Angabe von Crookes, nach der über 27000 V. nötig sein sollen.

Kleine Widerstände oder Selbstinduktionen zwischen dem Kondensator und der Röhre bringen sehr leicht wieder das rote Spektrum hervor, indem sie die Schwingungen dämpfen, bez. aufheben. Auch durch andere Versuche wurde gezeigt, dass das rote Spektrum der stetigen, das blaue der oscillatorischen Form der Entladung angehört, und zwar ist das blaue ein sehr empfindliches Anzeichen der letzteren. *W. O.*



25. **Die vielfachen Spektra der Gase** von J. Trowbridge und Th. W. Richards (Amer. Journ. of Sc. (4) 3, 117—120. 1897). Versuche, ähnlich denen mit Argon (s. d. vorige Ref.), wurden mit anderen Gasen angestellt. Stickstoff giebt im stetigen Strome die Banden in unterbrochenen Linien. Ebenso verhält sich Wasserstoff, der im stetigen Strome ein ungemein reiches Spektrum aus Banden, die sich in feine Linien auflösen lassen, giebt, in diesem sind die gewöhnlichen vier Wasserstofflinien erkennbar, treten aber nicht besonders hervor. Das Licht sieht weiss aus. Wird die Entladung stetig, so wird das Licht rot, und im Spektrum zeigen sich die vier Linien, von denen die rote scharf ist, während die anderen verschwommene Ränder bekommen.

Ebenso geben die Halogene zwei verschiedene Spektra; beim Helium wurde dagegen kein solcher Unterschied gefunden.

Schliesslich wird bemerkt, dass das Vorhandensein der beiden Spektra beim Argon nicht, wie geschehen, als Beweis für dessen zusammengesetzte Beschaffenheit angeführt werden kann, da dieselbe Erscheinung bei anderen Elementen auftritt. *W. O.*

---

26. **Studien über die sauren Eigenschaften der Methen- und Methinverbindungen** von J. Guinchant (Thèses fac. des sc. Paris 1897, 189 S.). Der Verf. hat mit einer für die organische Chemie noch selten zu nennenden Sorgfalt und Selbständigkeit die physiko-chemischen Eigenschaften einer Gruppe von Verbindungen, welche Methen $-CH_2-$ oder Methin $-CH=$ enthalten, studiert. Die Untersuchungen beziehen sich auf Gefrierpunktserniedrigungen, elektrische Leitfähigkeit, Neutralisationswärmen und Verbrennungswärmen. Die einzelnen Ergebnisse seien in folgendem zusammengestellt.

Kryoskopische Untersuchungen der Natriumsalze der Methinsäuren in wässeriger Lösung. Die Messungen wurden auf Grund der Thatsache angestellt, dass die Molekulargrösse sich aus der Gefrierpunktserniedrigung, bez. der Zahl der Ionen ableiten lässt. Untersucht wurden die Natriumsalze folgender Säuren:

Methyl-Propionylcyanacetat $C_2H_5 \cdot CO \cdot CNa <^{CN}_{CO_2CH_3}$, $K = 35{\cdot}7$

(K ist auf die Konzentration Null extrapolierte molekulare Erniedrigung);

Methyl-Butyrylcyanacetat $C_3H_7 \cdot CO \cdot CNa <^{CN}_{CO_2CH_3}$, $K = 35{\cdot}7$;

Isobutyl-Acetylcyanacetat $CH_3 \cdot CO \cdot CNa <^{CN}_{CO_2C_4H_9}$, $K = 37$;

Äthyl-Benzoylcyanacetat $C_6H_5 \cdot CO \cdot CNa <^{CN}_{CO_2C_2H_5}$, $K = 34$;

Äthyl-Dicyanacetat $(CN)_2CNa \cdot CO_2C_2H_5$, $K = 36$;

Methyl-Cyanmalonat $(CO_2CH_3)_2CNa \cdot CN$, $K = 35{\cdot}5$.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass die benutzten einfachen Formeln die Molekulargrösse richtig darstellen, m. a. W., dass die Natriumsalze in zwei Ionen gespalten sind.

Leitfähigkeit der Natriumsalze der Methinsäuren. Aus den Unterschieden der äquivalenten Leitfähigkeit der Natriumsalze bei den Verdünnungen $v = 32$ und $v = 1024$, wurde in bekannter Weise die Basizität ermittelt. Die Zahlen sind nicht wie üblich in reziproken Quecksilbereinheiten ausgedrückt,

sondern durch Multiplikation mit 1·06 auf reziproke Ohm · berechnet. Der Verf. bemerkt hierzu, dass infolge einer „unerklärlichen Tradition" in Deutschland jene ältere Einheit benutzt werde. Die Erklärung ist geschichtlich, wie bekannt, dadurch gegeben, dass zur Zeit, wo F. Kohlrausch seine ersten systematischen Untersuchungen der Leitfähigkeit veröffentlichte, die Siemens-Einheit gebräuchlich war, und dass die Umrechnung auf Ohms hinausgeschoben wurde, bis eine Neubestimmung der grundlegenden Leitfähigkeit der Chlorkaliumlösungen in absolutem Masse vorliegt. Da letztere in nächster Zeit zu erwarten ist, kann immerhin bis dahin die alte Einheit beibehalten werden.

Die Messungen wurden mit Brücke und Telephon ausgeführt und ergaben für die Natriumsalze von:

	$v = 32$	64	128	256	512	1024	Δ	a
Methyl-Acetylcyanacetat	69·5	73·8	76·9	78·4	81·1	82·7	13·2	32·9
Methyl-Propionylcyanacetat	67·0	70·4	72·9	75·1	77·0	78·9	11·8	29·2
Methyl-*n*-Butyrylcyanacetat	65·2	69·2	71·9	75·2	77·0	77·8	12·7	28·4
Methyl-*i*-Butyrylcyanacetat	64·8	69·2	72·0	74·5	76·0	77·8	12·9	28·2
Äthyl-Acetylcyanacetat	67·4	70·5	73·2	75·4	77·3	78·8	11·4	29·8
Propyl-Acetylcyanacetat	65·7	69·0	71·9	75·0	76·9	78·3	12·6	28·5
i-Butyl-Acetycyanacetat	65·3	69·0	71·9	74·8	76·7	77·3	12·0	28·3
Methyl-Benzoylcyanacetat	63·0	67·1	69·6	72·0	73·7	75·0	12·0	25·8
Äthyl-Cyanmalonat	63·4	68·0	70·9	73·3	74·6	76·3	12·9	26·8

Auch auf diesem Wege stellten sich die Säuren als einbasisch heraus, indem die Differenz $\mu_{1024} - \mu_{32}$ sich in der Nähe von 12 Einheiten bewegt. Unter a sind die aus den Leitfähigkeitswerten berechneten Wanderungsgeschwindigkeiten der Anionen verzeichnet, die gleichfalls den bekannten Regeln folgen.

Neutralisationswärmen. Die festen Ester wurden in dem doppelten Äquivalent Natron gelöst, ebenso die festen Natriumsalze im gleichen Äquivalent Natron, woraus sich die Bildungswärme der festen Salze berechnen lässt; übrigens unterschied sich die zweite Lösungswärme von der in reinem Wasser. Die Bildungswärmen wurden auf festes Salz, feste Säuren, Eis und festes Natron bezogen, wobei für die beiden letzten die Schmelz-, bez. Lösungswärme zu -17 und $+99\,K$ angenommen wurden. Die Werte sind:

	Säure $+ 2\,NaOH$	Lösung des Salzes	Bildungswärme des festen Na-Salzes	des Cu-Salzes.
Methyl-Acetylcyanacetat	$68\,K$	$-43\,K$	$227\,K$	$71\,K$
Methyl-Propionylcyanacetat	75 „	-15 „	206 „	66 „
Methyl-*i*-Butyrylcyanacetat	69 „	$+6$ „	181 „	45 „
Äthyl-Acetylcyanacetat	73 „	-40 „	228 „	70 „
Propyl-Acetylcyanacetat	58 „	-29 „	203 „	59 „
Butyl-Acetylcyanacetat	115 „	0 „	231 „	—
Amyl-Acetylcyanacetat	114 „	$+19$ „	228 „	—

Die Bildungswärmen sind grösser, als die der Essigsäure, und nähern sich denen der Ameisensäure. Schlüsse auf die „Affinität" der Säuren hieraus erscheinen zweifelhaft.

Leitfähigkeit der Säuren. Die Dissociationskonstanten $K = 100\,k$ wurden wie gewöhnlich bestimmt. Die Messungen waren häufig schwierig, da die Lösungen durch Verseifung ihre Leitfähigkeit änderten. Die als wahrscheinlichst



geschätzten Werte sind:

Methyl-Acetylcyanacetat	$K = 0.085$
Methyl-Propionylcyanacetat	0.075
Methyl-*n*-Butyrylcyanacetat	0.063
Methyl-*i*-Butyrylcyanacetat	0.050
Methyl-*i*-Valerylcyanacetat	0.070
Äthyl-Acetylcyanacetat	0.064
Propyl-Acetylcyanacetat	0.060
i-Butyl-Acetylcyanacetat	0.070
Amyl-Acetylcyanacetat	0.058

Die Werte liegen einander nahe, zeigen indessen einige gesetzmässige Beziehungen im Vergleich mit den entsprechenden Fettsäuren. Äthyl-Acetylmalonat und -Diacetylacetat konnten nicht gemessen werden, weil ihre Leitfähigkeit zu schnell zunahm. Äthyl-Cyanmalonat ist eine starke Säure, deren Konstante bei 4 liegt, und die so stark dissociiert ist, dass deren Berechnung unthunlich wird.

Ferner wurden folgende Methenverbindungen gemessen: Methyl-Cyanacetat hatte $\mu_{64} = 0.47$, was nach einer Stunde auf 0.61 gegangen war. Acetylaceton liess $K = 0.00015$ berechnen und gab bis $v = 256$ eine recht gute Konstanz. Methyl- und Äthyl-Acetylacetat gaben sehr kleine Leitfähigkeiten, die von Null nicht wesentlich verschieden waren; der von Walden für letzteres angegebene Wert $\mu_{128} = 1.25$ ist zu hoch, da von reinem Ester $\mu_{64} = 0.37$ gefunden wurde. Ebensowenig liessen sich an anderen Methenverbindungen Konstanten finden, da die Leitfähigkeiten zu klein waren.

Konstitutive Eigenschaften. Der Verf. weist darauf hin, dass zwischen den Ergebnissen Brühls am Refraktionsvermögen und Perkins an der magnetischen Drehung bezüglich der vorliegenden Stoffe ziemlich beträchtliche Widersprüche aufgetreten seien. Auch aus Versuchen über die Molekularvolume nach Traube (Ber. 28, 2924 und 29, 1023; auch Guye und Chavanne Bull. soc. chim. 15, 480. 1896) ergaben sich wesentlich Widersprüche gegen die optischen Methoden. „Der einzige Schluss, den man aus den verschiedenen physikalischen Methoden ziehen kann, ohne die Ergebnisse der Erfahrung zu überschreiten, ist, dass die meisten Methen- und Methinsäuren bald nach der einen, bald nach der anderen Methode Abweichungen im Sinne tautomerer oder polymerer Formen ergeben."

Gefrierpunktserniedrigung in Benzol. Da die Hydroxylverbindungen sich in Benzol polymer zeigen, so wurde eine Anzahl Verbindungen untersucht, um über die Keto-, bez. Hydroxylformel zu entscheiden. In keinem Falle wurde eine Abweichung von der einfachen Formel beobachtet.

Verbrennungswärmen. Die Messungen wurden in der kalorimetrischen Bombe ausgeführt; die Ergebnisse sind:

	konst. Vol.	konst. Druck	Bildungswärme (C = Diamant)
Äthyl-Diacetylacetat (flüssig)	9719 K	9724 K	1960 K
Methyl-Acetylcyanacetat (fest)	6855 „	6853 „	1220 „
Äthl-Acetylcyanacetat (fest)	8368 „	8370 „	1336 „
Methyl-Cyanacetat (flüssig)	4721 „	4719 „	778 „
Äthyl-Cyanacetat (flüssig)	6301 „	6303 „	827 „
Propyl-Cyanacetat (flüssig)	7884 „	7891 „	872 „

	konst. Vol.	konst. Druck	Bildungswärme (C = Diamant)
Acetylaceton (flüssig)	6158 *K*	6163 *K*	1312 *K*
Methyl-Acetylacetat (flüssig)	5937 „	5940 „	1535 „
Methyl-Malonat (flüssig)	5525 „	5525 „	1950 „
Cyanacetophenon (fest)	10857 „	10861 „	36 „
Cyanacetanid (fest)	3767 „	3764 „	442 „
Cyanessigsäure (fest)	2994 „	2990 „	872 „
Benzoylcyanid (fest)	9406 „	9407 „	— 142 „

Die Diskussion dieser Zahlen ergiebt wieder einen Gegensatz gegen die optischen Messungen. *W. O.*

---

27. Physikalisch-chemische Untersuchungen am Desmin von F. Rinne (Neues Jahrb. für Miner. 1897, 1, 41—60). Ähnlich wie bei den Versuchen mit Heulandit (21, 184) wurden dünne Plättchen des gleichzusammengesetzten Zeoliths Desmin auf die Veränderungen durch konzentrierte Schwefelsäure untersucht. Es ergab sich eine ziemlich lange Reihe von Vorgängen, die sich optisch folgendermassen zeigen:

Während der Entwässerung durch Schwefelsäure wird der Desmin durch Wandern der optischen Achsen viermal optisch einachsig (oder vielmehr, der Winkel der optischen Achsen geht viermal nahezu gleichzeitig für die verschiedenen Farben durch Null), und zwar wird er zuerst einachsig auf ($\bar{2}01$), dann auf (010), dann auf (001) und schliesslich wieder auf ($\bar{2}01$), worauf die optischen Achsen in der Ebene (001) noch ein Stück auseinander gehen. Gleichzeitig finden regelmässige Verschiebungen der optischen Elastizitätsachsen statt. Nach dem vierten Durchgange der optischen Achsen durch die Nulllage ist das monokline Krystallsystem in das rhombische übergegangen.

Die Versuche, auf denen diese Schlüsse beruhen, werden eingehend beschrieben. An diese schliessen sich Untersuchungen über den Wasserverlust des Desmins, die den Verf. zu der Ansicht führen, dass jedesmal die optisch einachsige Beschaffenheit mit dem Verlust von einem Atom Krystallwasser (Desmin ist $CaAl_2Si_6O_{16} + 6H_2O$) zusammentrifft. Doch finden die Übergänge völlig stetig statt. Zu diesem Teile der Arbeit ist zu bemerken, dass durch die Temperatur- und Zeitangaben allein, bei denen die Entwässerung durch Erwärmen stattfand, kein bestimmtes Bild gewonnen wird; vielmehr sind die einzigen bestimmten Grössen. die hier zu messen sind, die Dampfdrucke der Zersetzung, oder die Drucke, bei denen für eine bestimmte Temperatur der teilweise entwässerte Desmin mit Wasserdampf im Gleichgewicht ist. Durch den Nachweis der Form der Dissociationsisotherme würden die entsprechenden Schlüsse ungemein an Wert gewinnen, und es darf wohl der Wunsch ausgesprochen werden, dass der Verf. solche Messungen unternimmt.

Verdünnte Schwefelsäure zerlegt den Desmin, und es bleibt wasserhaltige Kieselsäure übrig, deren optische Eigenschaften aber deutlich verschieden sind von denen der Kieselsäure aus Heulandit. *W. O.*

---

28. Über die Verzögerung bei der Funkenentladung von E. Warburg (Sitzungsber. Akad. Berlin 1897, 128—136). Die Funkenentladung zwischen zwei



Elektroden erfolgt nicht sofort, wenn auch die Spannung genügend hoch ist, sondern es tritt eine Verzögerung ein, die man messen kann, indem man ermittelt, wie lange die Spannung erhalten bleiben muss, damit eine Entladung stattfindet. Es fand sich, dass Feuchtigkeit, die sich auf den Entladungskugeln niederschlägt, die Verzögerung vermindert. Dämpfe von Schwefelkohlenstoff oder Benzol üben keine solche Wirkung aus. Durch den Entladungsvorgang selbst wird die Verzögerung für die folgenden Entladungen vermindert, der Einfluss findet an den Elektroden, nicht am Gase statt.

Die Frage, was während der Verzögerung vor sich geht, wird dahin beantwortet, dass sich wahrscheinlich ein sehr schwacher elektrischer Strom herstellt, der schnell zunimmt und in die gewöhnliche Entladung übergeht. Durch die gewöhnlichen Mittel konnte der Strom nicht nachgewiesen werden, wohl aber durch den Umstand, dass die Verzögerung durch ein Magnetfeld vergrössert oder verkleinert werden konnte, und zwar war dies davon abhängig, wie das Feld gegen den zwischen den Elektroden vorausgesetzten Strom gestellt war, und ob es diesen hinderte oder förderte. Somit entsprechen die Erscheinungen der Annahme, dass sich mittels eines gasförmigen Trägers in der Verzögerungszeit ein auf andere Weise nicht nachweisbarer Konvektionsstrom zwischen den Elektroden ausbildet.

W. O.

---

29. **Julius Thomsens Dualismus der chemischen Masse, beleuchtet durch Aufstellung einer neuen Wärmetheorie** von P. S. Baron Wedell-Wedellsborg (Kopenhagen 1897, 11 S.). Angeregt durch Gedanken J. Thomsens (Kgl. D. Vet. S. Forh. 1894) bezüglich der möglichen Geltung der Proutschen Hypothese auf Grund der Annahme, dass die Abweichungen von den Multiplen durch das Vorhandensein einer zweiten Art Materie neben der, die durch Verbindung der Wasserstoffatome entstanden gedacht ist, erklärt werden könnten, stellt der Verf. die Idee von freier und gebundener Materie analog den entsprechenden Energiegrössen auf. In der Entwicklung dieser Ansicht gelangt er zu der Vorstellung, dass die Wärme nicht als kinetische Bewegungsenergie der Molekeln, sondern als elektromagnetische Schwingungsenergie zwischen ihnen aufzufassen ist.

Dieser Gedanke wird auf eine grosse Anzahl verschiedener Erscheinungen angewendet und seine Entwicklung skizziert. Wegen der Einzelheiten muss auf die Abhandlung verwiesen werden. *W. O.*

---

30. **Molekulartheorie der sogenannten Stromleiter I. Klasse, der Halbleiter und der Dielektrika. Ein diskontinuierliches Bild des sogenannten elektrischen Leitungsstromes** von L. Silberstein (Elektrochem. Zeitschr. 1897, 13 S.). Nach einer Darlegung der Schwierigkeiten, welche sich für das Innere der Leiter aus der Hertzschen Definition der elektrischen Kraft ergeben, wird eine Anschauung über den Vorgang der Leitung entwickelt, die auf folgenden Annahmen beruht. Die Leiter setzen sich unstetig aus vollkommen dielektrischen und vollkommen adielektrischen Teilen zusammen; erstere nehmen die Energie und die Kraftlinien auf, letztere haben die Eigenschaft, dass an ihrer Oberfläche die Kraftlinien normal enden, und dass sie nie elektrische Energie aufnehmen können. Das Dielektrikum hat eine gewisse Stärke, und wenn das Potentialgefälle einen bestimmten Wert überschreitet, so erfolgt eine „Zerreissung“ unter Ver-

wandlung der vorhandenen elektrischen Energie in Wärme. An der Betrachtung eines aus abwechselnden Schichten des Dielektrikums und Adielektrikums zusammengesetzten Gebildes ergiebt sich, dass diesem ein bestimmter Energievernutzungskoëffizient zukommt, der den Charakter des Ohmschen Widerstandes hat und seinen Gesetzen folgt; die Aussenwirkung dieser unstetigen Entladungsvorgänge kann ferner, wenn man deren Zeitperiode sehr klein annimmt, mit der magnetischen Wirkung eines stetigen „Stromes" gleich gesetzt werden.

Der Verf. hebt zum Schluss hervor, dass es sich für ihn zunächst um ein Bild handelt, dessen Uebereinstimmung mit allen Einzelheiten der Wirklichkeit noch zu untersuchen ist. *W. O.*

---

31. Bemerkung über die Berechnung der Diffusion von G. F. Becker (Amer. Journ. of Sc. (4) **3**, 280—286. 1897). Es wird eine klare und anschauliche Darstellung des Falles gegeben, in welchem von einem Gebiet konstanter Konzentration Diffusion nur nach einer Richtung in den unendlichen Raum erfolgt; insbesondere wird die Berechnung der unter gegebenen Bedingungen an vorgeschriebener Stelle erreichten prozentualen Konzentration mit Hilfe der vorhandenen Tafeln für das Flächenintegral der Wahrscheinlichkeitskurve gezeigt. Um die Rechnung (für geologische Betrachtungen) zu erleichtern, wird eine Tabelle über die Beziehung zwischen der Konzentration (bezogen auf die ursprüngliche als Einheit) und der Grösse q mitgeteilt, wo q durch die Gleichung definiert ist: $q = x/2\sqrt{kt}$; $t =$ Zeit, $x =$ Entfernung vom Anfang der Diffusion, $k =$ Diffusionkonstante; die anschauliche Bedeutung von $2q$ ergiebt sich, wenn man die anderen Grössen gleich eins setzt.

Ebenso wird eine kleine Sammlung von Diffusionskoëffizienten mitgeteilt, die sich nicht nur auf Flüssigkeitsdiffusion, sondern auch auf die analogen Erscheinungen der Wärmeleitung und inneren Reibung bezieht.

Auch stellt der Verf. aus den Messungen von Schuhmeister und Sprung die Beziehung auf: $k\mu^2 =$ konst., wo k der Diffusionskoëffizient und μ der der inneren Reibung ist. Die Zahlen schwanken zwischen 0·198 und 0·244. *W. O.*

---

32. Über die Analogien in der Zusammensetzung der Salze des Calciums, Strontiums und Baryums von J. H. Kastle (Amer. Chem. Journ. **19**, 281—290. 1897). Der Verf. hat aus der Litteratur Angaben über die Zusammensetzung der Salze der drei genannten Metalle zusammengestellt und sich überzeugt, ob sie gleich viel Krystallwasser enthalten, oder nicht. Dabei hat sich ergeben, dass von 141 Säuren alle drei Salze bekannt waren; von diesen geben 34 analoge Salze mit allen drei Metallen; bei 79 sind zwei von den Salzen analog; bei den übrigen zeigt sich keine Übereinstimmung. Ähnliche Zusammenstellungen ergeben sich bei den Säuren, von denen nur zwei der Salze untersucht worden sind. (Vgl. Sulzer.) *W. O.*

---

33. Über die Darstellung von Eigenschaften des Kaliumperkarbonats von A. von Hansen (Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 445—449. 1897). Es werden Anordnungen beschrieben, um das bereits erwähnte interessante Salz herzustellen. Man kann es nicht umkrystallisieren, erhält es aber fast rein (95 bis 99%), wenn man das rohe Salz bei -5° bis 10° mit einer konzentrierten Kalilösung stehen



lässt, bis das Bikarbonat sich als Karbonat gelöst hat, absaugt und mit Alkohol nachwäscht. *W. O.*

---

34. Laboratoriumsapparat für Elektrolyse mit ruhendem und zirkulierendem Elektrolyten (Zeitschr. f. Elektrochemie 3, 450—453. 1897). Der Apparat besteht aus abgeschliffenen kurzen cylindrischen Ringen, die mittels zweier Endplatten und durchgehender Schrauben zusammengesetzt werden können, nötigenfalls unter Zwischenlegung von Scheidewänden. Löcher mit eingeschliffenen Röhren können für die verschiedenen Zwecke vorgesehen werden.

Hierzu möchte der Ref. bemerken, dass in seinem Laboratorium Gefässe zur Elektrolyse aus Paraffin gute Dienste geleistet haben und noch leisten. Man kann das Material in jede beliebige Form bringen, entweder durch Giessen in passende Formen, oder indem man Platten und andere Stücke mittels eines erwärmten Körpers nach Art der Klempner zusammenlötet. *W. O.*

---

35. Ein Versuch, Helium oder Argon durch rotglühendes Palladium, Platin oder Eisen diffundieren zu lassen von W. Ramsay und M. W. Travers (Proc. Roy. Soc. 14, Mai 1897). „Versuche zu beschreiben, die zu keinem Ergebnis geführt haben, ist notwendig, wenn auch nicht immer angenehm. Was auch die Ursache des Durchganges von Wasserstoff durch rotglühendes Eisen oder schwach erhitztes Palladium oder Platin ist — ob es sich um Löslichkeit des Gases im Metall oder die Bildung einer leicht zersetzbaren Verbindung handelt — weder Argon, noch Helium ist im stande, durch eines dieser Metalle zu gehen, selbst bei ziemlich hoher Temperatur. Dieses würde ihre Unfähigkeit beweisen, eine wenn auch noch so zersetzbare Verbindung mit den Metallen zu bilden, oder sich in ihnen bei Rotglut aufzulösen. Diese Unwirksamkeit steht in Übereinstimmung mit ihrem allgemeinen Verhalten und ist ein neuer Beweis ihrer Trägheit."

Die Versuche wurden folgenderweise angestellt. Eine Röhre von hartem, schwerschmelzbarem Glase war an einem Ende mit dem Gasbehälter verbunden und enthielt am anderen eine Röhre von Platin. Diese war mit einem Deckel von dünnem Platin oder Palladium verschlossen; im Falle des Eisens diente eine am Ende geschlossene Röhre von dünnem Schmiedeeisen. Dieser Teil ragte in die Glasröhre hinein, und war so angebracht, dass er mit Hilfe der Gebläseflamme, die auf die Röhre von hartem Glase wirkte, bis zu heller Rotglut erhitzt werden konnte. Das offene Ende der Metallröhre stand mit einer Töplerpumpe in Verbindung, und eine Vakuumröhre nach Plücker war dazwischen geschaltet, so dass das Spektrum jedes Gases, das durch das Metall getreten war, beobachtet werden konnte. Gleichzeitig war dies ein sehr empfindliches Mittel für den Nachweis des Gases, mit dem experimentiert wurde. Die Metallröhre wurde dann ausgepumpt, bis in der Vakuumröhre die grüne Phosphoreszenz erschien, und das Gas, Helium oder Argon, in den cylindrischen Raum zwischen der Glas- und der Metallröhre gelassen, bis Atmosphärendruck erreicht war. Dann wurde die Glasröhre zu der höchsten, mit dem Gebläse erreichbaren Temperatur, etwa 900° bis 950° erhitzt.

In keinem Falle, das Metall mochte Platin, Palladium oder Eisen sein, konnte die geringste Transspiration des Gases beobachtet werden, selbst nicht nach einer halben Stunde. Das Phosphoreszenzvakuum blieb in allen Fällen unverändert. *W. O.*

---

36. Über die falschen chemischen Gleichgewichte von P. Duhem (Proc. verb. de la Soc. phys. nat. Bordeaux, Apr. 1897. 8 S.). Der Verf. fasst den Hauptpunkt seiner Lehre von dem „falschen Gleichgewicht" (vgl. 22, 545) dahin zusammen, dass die Zustandslinie des wahren Gleichgewichts begleitet ist von zwei Linien, die das falsche Gleichgewicht begrenzen; dergestalt, dass jeder Zustand ausserhalb dieses Streifens Reaktion in einem oder dem anderen Sinne bedingt, während innerhalb des Streifens alle Zustände möglich sind. Diese begleitenden Linien nähern sich mit steigender Temperatur der Gleichgewichtslinie und fallen schliesslich mit ihr zusammen.

Für den Fall des Selenwasserstoffs im Gleichgewicht mit seinen Bestandteilen sind die drei Kurven von Pélabon (19, 499) bestimmt worden; sie haben die theoretisch vorausgesagte Form und fallen von etwa 320° ab zusammen. Neuerdings hat derselbe analoge Versuche mit Schwefelwasserstoff gemacht und der Verf. erklärt dieselben vom Standpunkte seiner Theorie, indem er zeigt, dass das Gebiet zwischen der oberen Grenzkurve und der Gleichgewichtskurve sehr klein sein kann, so dass es experimentell unzugänglich ist. Ein solcher Fall scheint auch bei den Versuchen von Hélier (20, 610) vorzuliegen. *W. O.*

---

37. Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe von H. Goldschmidt und A. Merz (Ber. 30, 670—687. 1897). Es wurden wässerige Lösungen von salzsaurem Dimethylanilin mit *p*-Diazobenzolsulfosäure bei 20° zur Reaktion gebracht. Die nicht verbrauchte Menge der letzteren wurde durch Kochen in schwefelsaurer Lösung zersetzt und der aufgefangene Diazostickstoff diente als Mass.

Es wurde zunächst die Frage aufgeworfen, welche Anteile der gelösten Stoffe die Reaktion bewirken. Wäre es seitens des Dimethylanilinsalzes der dissociirte Anteil, so müssten Verhältnisse bezüglich der Geschwindigkeit eintreten, die mit der Erfahrung nicht stimmen; ebenso konnte die Wirkung des nicht dissociirten Anteils ausgeschlossen werden, so dass nur das hydrolytisch abgespaltene Dimethylanilin als wirksamer Stoff übrig blieb. Dann gilt $dx/dt = \xi\,(a-x)\,k$, wo $a-x$ die Diazosäure, ξ das Dimethylanilin bedeutet. Für dieses gilt nach Arrhenius, da es sich um zwei schwache und zwei starke Elektrolyte handelt, $\frac{\text{Dimethylanilin} \times \text{Säure}}{\text{Salz} \times \text{Wasser}} = \text{konstant}$. Ist ξ das Dimethylanilin, so ist Säure $\xi + b + x$, wo b der Säureüberschuss ist und x die Säurezunahme durch die Bildung des Farbstoffes ist. Es gilt also
$$\frac{\xi(\xi + b + x)}{a - \xi - x} = \varkappa,$$
wo $a - \xi - x$ die Salzmenge bedeutet, indem a die anfängliche Salzmenge ist, die durch die Hydrolyse, um ξ und durch die Farbstoffbildung um x vermindert worden ist. Da ξ gegen x und $a - x$ während des mittleren Teils der Reaktion klein ist, so kann man schreiben $\frac{\xi\,(b + x)}{a - x} = \varkappa$ und $\xi = \frac{\varkappa\,(a - x)}{b + x}$. Hiermit wird die Geschwindigkeitsgleichung
$$dx/dt = K(a - x)^2/(b + x)$$
und das Integral für $x = 0, t = 0$,
$$K = \frac{1}{t}\left\{\frac{a + b}{a} \cdot \frac{x}{a - x} - 2 \cdot 3 \log \frac{a}{a - x}\right\}.$$

Die Konstante K ist von der Dimension Null bezüglich der Konzentration, die Umwandlungszeit für einen gegebenen Bruchteil ist daher unabhängig von dieser. Ferner muss die Reaktion bei zunehmender Salzsäuremenge b langsamer werden. Die Verf. heben hervor, dass sonst die Unabhängigkeit von der Konzentration nur bei „monomolekularen" Reaktionen vorhanden sei, und betonen das Eintreten dieses Verhältnisses in dem vorliegenden verwickelteren Falle als theoretisch interessant. Der Grund hierfür ist bereits oben angegeben.

Die angestellten Versuche bestätigten die aufgestellte Theorie in genügender Weise, wenn auch einzelne stärkere Abweichungen zwischen Versuch und Theorie vorhanden waren, die indessen vermutlich in der analytischen Methode lagen. Auch wurde in essigsaurer Lösung, wo die Hydrolyse viel stärker ist, entsprechend eine viel grössere Geschwindigkeit gefunden.

Eine ähnliche Versuchsreihe wurde mit *m*-Kresol in alkalischer Lösung statt Dimethylanilin ausgeführt. Hier ergab sich, dass als wirksame Stoffe das primäre Natriumsalz der Diazosäure und das hydrolytisch abgespaltene Phenol reagieren. Ist letzteres ξ, a das gesamte Phenolsalz und b das überschüssige Natron, so gilt wieder

$$\frac{\xi(\xi+b+x)}{(a-\xi-x)}=k_1,$$

wo $\xi+b+x$ das freie Alkali (Hydrolyse + Zusatz + Farbstoffbildung) und $a-\xi-x$ das Phenolsalz ist. Wird wieder ξ gegen $b+x$, bez. $a-x$ vernachlässigt, so ist $\xi=\frac{x_1(a-x)}{b+x}$. Ähnlich ergiebt sich die Konzentration des durch Hydrolyse entstandenen primären Natriumsalzes der Diazosäure $\eta=\frac{x_2(a-x)}{b+x}$ und die Gleichung wird

$$\frac{dx}{dt}=K\left(\frac{(a-x)}{b+x}\right)^2, \text{ bez. } K=\frac{1}{t}\left\{\frac{a.x}{a-x}-4{\cdot}6\,a\log\frac{a}{a-x}+x\right\}.$$

Die Integralgleichung zeigt, dass die Umsetzungszeit proportional der Konzentration wächst, d. h. die Reaktion geht um so langsamer, je konzentrierter die Lösung ist. Dies bemerkenswerte Resultat wurde durch die Beobachtung bestätigt. Die grösste Abweichung der Konstanten ist 30%.

Andere Phenole ergaben andere Konstanten; nämlich Phenol 0·0008, *o*-Kresol 0·01, *m*-Kresol 0·01, β-Naphthol 0·03, Thymol 0·11, Resorcin 0·2.

Die vorliegende Arbeit ist als ein wertvoller Beitrag zur chemischen Dynamik nicht nur wegen der Wichtigkeit der bearbeiteten Reaktion, sondern auch in theoretischer Hinsicht zu begrüssen. *W. O.*

---

38. **Eine Acetonverbindung der Kampfersäure** von W. J. Pope (Zeitschr. f. Kryst. 28, 128—134. 1897). Rechte Kampfersäure krystallisiert aus Aceton in grossen rhombischen Krystallen mit $^1/_2$ Mol Aceton, welche keinerlei Anzeichen von enantiomorpher Hemiedrie aufwiesen und auch keine charakteristischen Ätzfiguren gaben. Mit diesen Krystallen sind die des Kampfersäuranhydrids morphotrop, denn bei entsprechender Stellung sind die Achsenverhältnisse

Säure + Aceton $a:b:c=1{\cdot}2386:1:1{\cdot}7172$
Anhydrid $a:b:c=1{\cdot}0011:1:1{\cdot}7270$.

Es stimmen nicht nur die Verhältnisse $b:c$ überein, sondern auch der Habitus und die optischen Eigenschaften. Mit den acetonfreien Krystallen der Kampfersäure lässt sich dagegen keine morphotropische Beziehung nachweisen und der Verf. vermutet daher, dass diese letztere dimorph ist. *W. O.*



39. Die Refraktionskonstanten krystallisierter Salze von W. J. Pope (Zeitschr. f. Kryst. **28**, 113—127. 1897). Die Abhandlung ist eine ausführlichere Darstellung der bereits (**23**, 565) erwähnten Arbeit, und hat an einem ziemlich ausgedehnten Material den Nachweis zum Gegenstande, dass die Molekularrefraktion krystallisierter Salze sich als die Summe von Atomrefraktionen der Elemente darstellen lässt. Auf die Bemerkungen von Tutton (**23**, 566) beabsichtigt der Verf. später einzugehen; die von diesem nachgewiesenen Fehler sind in der deutschen Abhandlung verbessert. *W. O.*

---

40. Über die Verwendung schneller elektrischer Schwingungen in der Brückenkombination von W. Nernst (Wied. Ann. **60**, 600—624. 1897). Die Brauchbarkeit des vom Verf. angegebenen Apparates für die Messung von Dielektrizitätskonstanten hört bei Leitfähigkeiten von 2×10^{-10} auf; um das Anwendungsgebiet zu erweitern, bieten sich sehr schnelle Schwingungen dar. Diese wurden nach der Anordnung von Blondlot (vgl. Drude, **23**, 270) erzeugt; als Indikator diente eine Funkenstrecke aus zwei rechtwinklig gekreuzten, fein verstellbaren Platinschneiden, oder eine auf einige Zehntelmillimeter ausgepumpte Röhre von 10 cm Länge und 0·6 cm Weite, die in der Mitte etwas ausgezogen ist, und aussen aufgeklebte Stanniolelektroden hat.

Bezüglich der Theorie des Apparates ist die Abhandlung nachzusehen; es gelang mit diesen Mitteln, Wasser von 2×10^{-9} Leitfähigkeit zu untersuchen.

Die Leitfähigkeit lässt sich mit den schnellen Schwingungen auf 1—2 % bestimmen, und ergiebt die gleichen Werte, wie mit langsamen.

Weiter wird die Einrichtung eines Differentialerregers beschrieben und werden Versuche damit mitgetheilt. *W. O.*

---

41. Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten einiger Salzlösungen nach der elektrometrischen Methode von F. J. Smale (Wied. Ann. **60**, 625—628. 1897). Nach der früher beschriebenen Methode (**20**, 630) wurde ermittelt, dass bei Salzlösungen die Dielektrizitätskonstante zwar mit dem Salzgehalt zunimmt, aber viel weniger, als die Leitfähigkeit. Im Vergleich zum Wasser gab KCl = 33 l 1·16, HCl = 100 l 1·13, $CuSo_4$ = 20 l 1·16. *W. O.*

---

42. Über eine Methode zu Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten fester Körper von H. Starke (Wied. Ann. **60**, 629—641. 1897). Das Verfahren ist eine Übersetzung der Dichtebestimmung nach der Schwebemethode ins Elektrische, indem die Nernstschen Apparate zuerst im Gleichgewicht mit einer Flüssigkeit hergestellt werden. Schiebt man nun zwischen die Kondensatorplatten eine Platte des zu untersuchenden Körpers, so wird im allgemeinen das Gleichgewicht gestört. Wird die Flüssigkeit durch passende Zusätze bezüglich der Dielektrizität geändert, bis das Einschieben der Platte keine Änderung mehr bewirkt, so haben Platte und Flüssigkeit die gleiche Konstante. Noch besser überschreitet man diesen Punkt und interpoliert.

Nach diesem Verfahren wurden einige ohne systematische Gesichtspunkte ausgewählte Stoffe untersucht. *W. O.*

---

43. Über Gesetzmässigkeiten in den Spektren der festen Körper von F. Paschen (Wied. Ann. 60, 662—723. 1897). Auf den Inhalt der ausgedehnten Arbeit kann hier nur verwiesen werden. Das Ergebnis ist eine recht nahe Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit der von Wien (22, 631) gegebenen Theorie. Dass der in letzterer auftretende Exponent der Wellenlänge — 5 ist, erscheint durch die Versuche noch nicht gesichert, wenn schon als ganz wohl möglich.

W. O.

---

44. Polarisierte Fluorescenz von G. C. Schmidt (Wied. Ann. 60, 740—754. 1897). Unabhängig von Sohncke (20, 644) hat der Verf. teilweise den gleichen Gegenstand, aber in weiterem Umfange untersucht. Er fand das Fluorescenzlicht isotroper Körper, Gase, Flüssigkeiten und isotroper fester Stoffe niemals polarisiert, und auch bei doppeltbrechenden Krystallen nicht immer. Das Phosphorescenzlicht verhielt sich ebenso. Durch Druck konnte in isotropen festen Körpern polarisierte Fluorescenz erzeugt werden. Bei doppeltbrechenden Flüssigkeiten trat sie nie auf.

Das Thermoluminiscenzlicht verhielt sich ebenso, wie Fluorescenz- und Phosphorescenzlicht. *W. O.*

---

45. Einige Versuche über Verdampfung von Flüssigkeiten durch einen hohen Gasdruck von N. Schiller (Wied. Ann. 60, 755—759. 1897). Wird eine Flüssigkeit zusammengepresst (z. B. durch Gas), so nimmt ihre wirksame Menge und damit ihr Dampfdruck zu. Dies ist theoretisch schon mehrfach abgeleitet worden; der Verf. hat einige Versuche dahin mit dem Cailletetschen Apparat ausgeführt. Es ergab sich, dass die Verdampfung in verdichteter Luft sehr langsam erfolgt; erst nach 2—3 Wochen war Gleichgewicht da; die Zunahme des verdampfenden Anteils wurde sehr deutlich beobachtet.

Der Verf. führt eine annähernde Rechnung aus, und weist auf die entsprechenden Versuche von Villard (23, 373) hin. *W. O.*

---

46. Über die Gefrierpunkte verdünnter Schwefelsäure von W. Hillmayr (Sitzungsber. Wien. Akad. 106, Jan. 1897. 4 S.). Von Pictet war angegeben worden, dass gewisse verdünnte Schwefelsäurelösungen Gefrierpunkte über Null haben sollten (Compt. rend. 119, 642); der Verf. weist nach, dass hier ein Irrtum vorliegt, und seine Bestimmungen fallen wesentlich mit denen zusammen, die sich auf Grund der Versuche von Pfaundler und Schnegg (Wien. Sitzungsbericht 91) berechnen.

Der Verf. vergleicht auch seine Ergebnisse mit der „Regel von Raoult“ und findet, dass Schwefelsäure mit dem halben Molekulargewicht angenommen werden müsste, worüber er sich sehr wundert. Es wird den Verf. vielleicht interessieren zu erfahren, dass ein gewisser Arrhenius vor einiger Zeit solche und ähnliche Merkwürdigkeiten in Ordnung gebracht hat. *W. O.*

---

47. Kohlenwasserstoffe aus normal amerikanischem Petroleum. I. Normal- und Isopentan von S. Young und G. L. Thomas (Journ. Chem. Soc. 440—446. 1897). Der wesentliche Inhalt der Abhandlung ist die Beschreibung einer Ein-

richtung für gebrochene Destillation, welche auch in verzweifelten Fällen gute Dienste leistet. Sie besteht wesentlich aus einem schon früher beschriebenen (Chem. News 71, 177) Dephlegmator, an den ein kurzer aufrechter Liebigscher Kühler gefügt ist, und einer darauf folgenden umgekehrten Kühlschlange, die in einem Thermostaten untergebracht ist. Im Thermostaten wird die Temperatur durch Rühren mittels einer Windmühle gleichförmig gehalten. Auf diese Weise wurde *n*-Pentan und *i*-Pentan, die in einer Probe rohen Petroleumäthers enthalten waren, vollständig getrennt. Die physikalischen Konstanten des letzteren erweisen sich als völlig übereinstimmend mit denen einer aus Amylalkohol erhaltenen Probe.

W. O.

---

48. Dampfdrucke, spezifische Volume und kritische Konstanten des normalen Pentans, mit einer Bemerkung über den kritischen Punkt von S. Young (Journ. Chem. Soc. 1897. 446—457). Die Mitteilung enthält die Zahlenwerte der angegebenen Grössen; die kritischen Konstanten sind: $T = 197{\cdot}2^{\circ}$ $P = 2510$ cm, $V = 4{\cdot}303$ cc. An allgemeineren Ergebnissen ist zu bemerken, dass das Verhältnis der kritischen Dichte zur theoretischen 3·765 ist, wie es für 10 andere Stoffe bereits gefunden worden ist, die als „normale", d. h. im flüssigen Zustande nicht polymerisierte, anzusehen sind. Die übereinstimmenden Zustände zeigen deutliche Abweichungen gegen die nächstverwandten Stoffe Isopentan und Hexan; der Verf. gedenkt die Erörterung der Abhängigkeit dieser Abweichungen vom Molekulargewicht und den Isomerieverhältnissen bei späterer Gelegenheit vorzunehmen.

Bezüglich des kritischen Punktes ergiebt sich, dass die einfache Auffassung von Andrews die richtige ist. Das Gesetz des „geraden Durchmessers" erweist sich bis in die nächste Nähe des kritischen Punktes als richtig, woraus schon hervorgeht, dass in diesem die Dichten von Flüssigkeit und Dampf wirklich gleich werden. Das gleiche ergiebt sich, wenn man das Verhältnis beider Dichten bildet, und gegen die Temperatur aufzeichnet; der Quotient nähert sich gegen den kritischen Punkt der Eins, und die Kurve wird an diesem horizontal.

Auch wurde nachgewiesen, dass die beobachtbare kritische Temperatur bei steigender wie fallender Temperatur gleich gefunden wird, und ebenso unabhängig davon, ob man nach der Methode der zugeschmolzenen Röhren arbeitet, oder in einem Druckapparat mit veränderlichem Volum. *W. O.*

---

49. Über die Dissociation des Chlorhydrats in wässeriger Lösung bei 0° von A. A. Jakowkin (Ber. 30, 518—520. 1897). Es wurde die Frage erörtert, ob das Chlorhydrat in wässeriger Lösung aus Chlor und Wasser, oder wie von Hübner angenommen, aus unterchloriger Säure und Salzsäure bestehe. Es ergab sich, dass sehr verdünntes Chlorwasser gut leitet, also einen stark dissociirten Elektrolyten enthält, und dass die Verteilung des Chlors zwischen der wässerigen Lösung und Tetrachlorkohlenstoff eine Bindung desselben erkennen lässt, die in sehr verdünnten Lösungen fast vollständig ist. Hierdurch wird bewiesen, dass das Chlor in solchen Lösungen sich im Zustande einer Verbindung befindet, die nicht in das zweite Lösungsmittel übergeht. Unter der oben angegebenen Annahme lassen sich beide Erscheinungen aufeinander beziehen, und es fand sich eine vollständige Bestätigung, entsprechend der Theorie der elektrolytischen Dissociation.

Die Einzelheiten der Arbeit, von der a. a. O. eine vorläufige Mitteilung gemacht ist, werden in der Zeitschrift veröffentlicht werden. *W. O.*

---

50. Über das Absorptionsspektrum der ungefärbten organischen Verbindungen und ihre Beziehungen zur Molekularstruktur von W. Spring (Bull. Acad. Belg. [3] **33**, 165—195. 1897). Im Anschlusse an frühere Untersuchungen (**20**, 647) hat der Verf. das durch dicke Schichten der Stoffe gegangene Licht spektroskopisch untersucht; die Zusammenfassung seiner Beobachtungen giebt er wie folgt.

„Die als ungefärbt angesehenen organischen Stoffe geben keine Absorptionsbanden, wenn sie aus Kohlenstoffketten bestehen, um welche die anderen Atome in einer wesentlich symmetrischen Weise verteilt sind."

„Sind dagegen die Gruppen an einem Ende der Kohlenstoffkette vereinigt oder konzentriert, so geben die Stoffe Bandenspektra. Die Zahl dieser Banden scheint in engem Zusammenhange mit der Zahl der Kohlenstoffgruppen zu stehen, die man in der Molekel unterscheiden kann; so giebt z. B. ein Ester zwei Banden, von denen die eine dem Radikal der Säure, die andere dem des Alkohols entspricht; auch geben Säure und Alkohol für sich nur eine einzige Bande. Die Lage dieser Bande scheint jeder Gruppe eigentümlich zu sein und wird meist von jeder beibehalten, welches auch die Gruppe sei, mit der sie verbunden ist. Sie ist daher charakteristisch, wenigstens für Verbindungen, deren Bindungen einen gewissen Grad der Komplikation nicht überschreitet.

„Sind die Gruppen nahe genug verbunden, dass sich ihr gegenseitiger Einfluss fühlbar macht, so werden die den einzelnen Gruppen angehörigen Banden verschoben, wie im Falle der Methylbenzole; sie haben sogar Neigung, sich zu einer resultierenden Bande zu vereinigen. Stoffe, die aus einer grossen Zahl von eng verbundenen Gruppen bestehen, können daher einfache Bandenspektra geben; sie nähern sich in dieser Beziehung den Stoffen mit homogener Struktur.

„Man beobachtet auch in heterologen Reihen eine Verschiebung der Absorptionsbanden, entsprechend der Affinität der Kohlenwasserstoffgruppen zu den heterologen Gruppen, auch wenn diese nicht die Eigenschaft besitzen, eine Absorption bestimmter Wellenlängen des Lichtes zu bewirken."

Des hypothetischen Gewandes entkleidet, gehen diese Ergebnisse dahin, dass die untersuchten optischen Erscheinungen, wie die meisten physikalischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen additiven Charakters mit übergelagerten konstitutiven Einflüssen sind. *W. O.*

---

51. Arbeiten aus dem physikalischen Institute der Universität Pisa, geleitet von A. Battelli. Schuljahr 1895—96. Bd. I. Der stattliche Band von über 200 Seiten giebt ein rühmliches Zeugnis des wissenschaftlichen Strebens, das der Leiter des Pisaner Laboratoriums in seinen Schülern zu erwecken gewusst hat, sowie von dessen eigener unermüdlichen Arbeitslust. Über die den Leserkreis der Zeitschrift näher angehenden einzelnen Arbeiten ist bereits nach anderer Quelle berichtet worden. *W. O.*

---

52. Ueber die Absorption von ultraroten und ultravioletten Strahlen in doppeltbrechenden Krystallen von J. Königsberger (Dissert. Berlin 1897. 32 S.). Von allgemeinerem Interesse ist aus den Beobachtungen, dass Calcit und Arragonit wesentlich die gleiche Absorption zeigen, und dass im krystallisierten Gips sich die Eigentümlichkeiten des Wassers wiederfinden. Die Lichtabsorption ist also in diesen Fällen eine wesentlich additive Eigenschaft. *W. O.*

---

53. Über zwei Modifikationen des Mononitrosoorcins von F. Henrich (Sitzungsber. Wien. Akad. (2) **106**, März 1897. 47 S.). Fällt man Mononitrosoorcinkalium, das man durch Behandeln von Orcinkalium mit Amylnitrit in konzentrierter alkoholischer Kalilösung erhält, mit Säuren, so entsteht zuerst ein rotgelber Niederschlag, der sich nach einigem Stehen in eine gelbe Krystallmasse verwandelt. Unter dem Mikroskop sieht man erst rote Nadeln, später gelbe, wahrscheinlich quadratische Krystalle, welche die roten aufzehren. Der Verf. erörtert die Frage, was für eine Isomerie vorläge, ob Dimorphie, Stereoisomerie oder Tautomerie, und entscheidet sich für die letztere. Dem Ref. scheint nach allem, was über den Fall mitgeteilt ist, ein Fall von Dimorphie, und zwar monotroper Dimorphie nach der Bezeichnung von Lehmann vorzuliegen.

Um die gelbe Form zu erhalten, braucht man nur in der Kälte das Kaliumsalz mit Schwefelsäure zu fällen, und den Niederschlag unter der Flüssigkeit einige Stunden stehen zu lassen. Es erscheint zuerst der rote Niederschlag, der sich aber bald unter starker Volumverminderung in die gelben Krystalle verwandelt. Die rote Form erhält man, wenn man eine zehnprozentige Lösung des Kaliumsalzes in die Siedehitze mit siedend heisser verdünnter Schwefelsäure fällt und ruhig erkalten lässt. Das Molekulargewicht beider Formen ist gleich, doch giebt der Verf. an, dass die eine eine viel grössere Abweichung vom normalen Wert mit steigender Konzentration zeigt. Dem Ref. erscheint diese Beobachtung zweifelhaft; es wäre dies der erste Fall, dass polymorphe Stoffe in Lösung verschiedenes Verhalten zeigten.

Die rote Form verwandelt sich unter mancherlei Umständen in die gelbe so beim Erhitzen, beim Stehen an feuchter Luft oder unter Wasser. Sonnenlicht bringt keine Umlagerung hervor. Lösungen der gelben Form geben beim Verdampfen auf dem Wasserbade meist rote Krystalle, doch glaubt der Verf. einen Unterschied dahin bemerkt zu haben, dass Aceton wesentlich rote Krystalle hinterlässt, Äther ein Gemisch beider und Alkohol wesentlich gelbe. Es handelt sich wohl hier um die Erscheinung, dass zunächst immer zuerst die unbeständigere rote Form entsteht und dass diese nach der Ausscheidung einer mehr oder weniger schnellen Umwandlung in der angegebenen Reihenfolge unterliegt.

Eine unmittelbare Umwandlung der gelben Form in die rote konnte auf keine Weise bewirkt werden, wohl aber erhält man aus den Salzen beim Fällen mit Säuren zuerst immer die rote Form, aus welcher Form man auch das Salz hergestellt hatte. Auch dies entspricht dem vor kurzem ausgesprochenen allgemeinen Gesetze von dem ersten Auftreten der unbeständigeren Form. Ebenso wurde beobachtet, wenn auch nicht quantitativ festgestellt, dass die rote Form in allen Lösungsmitteln löslicher ist, als die gelbe, wie es auch theoretisch sein soll.

Die Arbeit enthält ausserdem Leitfähigkeitsbestimmungen, aus denen hervorgeht, dass der Stoff eine ziemlich ausgeprägte Säure ist. Die „Konstante“ nahm

mit steigender Verdünnung ab, was indessen mit der grossen Verdünnung ($v =$ 3660) zusammenhängt; sie liegt wahrscheinlich bei $K = 0{\cdot}032$. Aus der Leitfähigkeit der Gemische des Kaliumsalzes mit freiem Kaliumhydroxyd ergab sich, dass noch ein zweites vertretbares Wasserstoffatom vorhanden ist, dessen Salze indessen starke Hydrolyse erfahren. Das Monokaliumsalz hat zwischen $v = 32$ und $= 1026$ die Leitfähigkeiten 88·8 bis 99·8, zeigt also die normale Differenz einbasischer Salze.

Die Formel der Verbindung ist wahrscheinlich

O
‖
H / \ H
CH_3 ‖ ‖ — OH .
\ /
|
N—OH

W. O.

---

54. **Kalorimetrische Untersuchungen** von F. Stohmann. 36. Abh. **Über den Wärmewert der Amide und Anilide der ersten Glieder der Reihe zweibasischer Säuren** von F. Stohmann und E. Haussmann. (Ber. d. sächs. Gesellsch. der Wiss. 1897, S. I und Journ. f. pr. Ch. 55, 263—284. 1897). Die Beobachtungsergebnisse sind, bezogen auf konstanten Druck, nachstehend zusammengestellt:

Oxaminsäure	1320 *K*
Oxanilsäure	8631
Malonanilsäure	10134
Succinanilsäure	11665
Phtalaminsäure	8507
Phtalanilsäure	15779
Monophenylharnstoff	8800
Symm. Diphenylharnstoff	16128
Asymm. Diphenylharnstoff	16142
Tetraphenylharnstoff	30750
Oxamid	2033
Phenyloxamid	9375
Oxanilid	16654
Malonamid	3588
Dimethylmalonamid	6860
Monophenylmalonamid	10889
Diphenylmalonamid	18180
Succinamid	5097
Monophenylsuccinamid	12446
Succinanilid	19713
Phtalamid	9217
Phenylphtalamid	16511
Diphenylphtalamid	23832
Succinimid	4381
Phenylsuccinimid	11685
Phtalimid	8502
Phenylphtalimid	15791

Oxalsaures Ammon	1938
Malomsaures Ammon	3496
Bernsteinsaures Ammon	5028
Phtalsaures Ammon	9230
Oxalsaures Anilin	16623
Carbaminsäureäthylester	3975
Phenylcarbaminsäureäthylester	11283
Oxaminsäuremethylester	3047
Oxaminsäureäthylester	4577
Phenyloxaminsäureäthylester	11912
Anilin	8107

Die aus diesen Zahlen zu ziehenden vielfältig interessanten Schlussfolgerungen müssen im Original nachgesehen werden. Nur sei bemerkt, dass sich viele neue Bestätigungen des von Stohmann gefundenen Parallelismus zwischen Verbrennungswärme und Affinitätskonstante isomerer und sonst verwandter Säuren finden.

W. O.

---

55. **Über die Temperatur und den Leitungswiderstand von Gasen während der oscillatorischen elektrischen Entladung** von J. Trowbridge und Th. W. Richards (Amer. Journ. of Sc. (4) **3**, 327—342. 1897). Es wurde in einen Stromkreis eine Batterie von 5000—10000 Bleiakkumulatoren neben einem grossen Widerstande die Gasröhre von der gewöhnlichen Plückerschen Form und eine Funkenstrecke eingeschaltet. Zwischen der Plückerröhre und Funkenstrecke einerseits und dem übrigen Teil des Stromkreises war ein durch einen Kondensator getrennter Nebenschluss angebracht. Je nach dem Widerstande im zweiten Teil des Stromkreises war die Entladung oscillatorisch oder nicht, was durch die Photographie des Funkens im Drehspiegel erkannt wurde. Wurde die Plückerröhre durch einen Drahtwiderstand ersetzt, so gab es einen bestimmten Wert desselben, bei welcher die Entladung den gleichen Charakter annahm, wie mit der Plückerröhre, und dieser Widerstand wurde als der Widerstand des Gases angesehen.

Auf diese Weise ergab sich, dass das Plückerrohr wenigen Ohm Widerstand entspricht, und zwar werden folgende Regeln aufgestellt.

1. Der Widerstand eines Gases bei niedrigem Druck gegen Wechselstrom ist einem kleinen Ohmschen Widerstande äquivalent.

2. Der Widerstand erscheint im allgemeinen um so grösser, je kleiner die Elektrizitätsmenge ist.

3. Bis zu sehr kleinen Drucken nimmt der Widerstand in gleichem Sinne ab, wie der Gasdruck.

4. Die Gestalt der Röhre hat einen wichtigen Einfluss auf den Widerstand des Gases.

5. Bei der oscillatorischen Entladung ist es evident, dass die Elektroden einen viel kleineren Effekt bewirken als bei der stetigen Entladung.

Die Abhandlung schliesst mit Betrachtungen, nach welchen die oscillatorische Entladung kurz dauernde sehr hohe Temperaturen bewirkt, durch welche Dissociation bewirkt wird, so dass, wie schon frühere Forscher annahmen, diese Art der Entladung durch dissociirte Gase geleitet wird. Es werden einige Umstände

erörtert, welche für die Auffassung sprechen. Indessen kann man auch von Quecksilberdampf, der als einatomig angesehen wird, verschiedene Spektra für oscillatorische und stetige Entladungen erhalten. Die Verf. erörtern auch diesen Fall.

W. O.

---

56. Dissociationsdrucke von Alkylammoniumsulfhydriden von J. Walker und J. S. Lumsden (Journ. Chem. Soc. 1897, 428—440). In einem Apparat, der wesentlich aus einer Bunteschen Gasbürette mit beweglichem Quecksilberdruckrohr in einem Bade von konstanter Temperatur bestand, wurde aus den gasförmigen Bestandteilen die feste Verbindung gebildet, überschüssiges Gas entfernt und dann durch Druckverminderung die Dissociation bewirkt. Vorversuche mit Ammoniumsulfhydrid zeigten gute Übereinstimmung mit den Zahlen von Isambert (Compt. rend. **94**, 958. 1882).

Dimethyl- und Aethylammoniumsulfhydrid gaben stufenweise geringere Dissociationsdrucke, als die Ammoniumverbindung. Methylammoniumsulfhydrid verhielt sich indessen abweichend, indem verschiedenartige Krystalle erschienen und keine übereinstimmenden Ergebnisse erhalten werden konnten. (Ist das Salz polymorph, wie es scheint, so muss jede Form ihren besonderen Dissociationsdruck haben. Ref.)

Sind zwei verschiedene Sulfhydride vorhanden, so verhalten sie sich theoretisch ganz so, wie zwei gleichionige Salze in der Lösung (vgl. Noyes **6**, 252). Sei P_1 und P_2 der gesammte Dissociationsdruck der beiden Sulfhydride, p_1 der Druck der einen und p_2 der der anderen Base, dann ist $p_1 + p_2$ der Druck des Schwefelwasserstoffs und es gelten die Gleichungen

$$p_1(p_1 + p_2) = {}^1/_4 P_1^2, \qquad p_2(p_1 + p_2) = {}^1/_4 P_2^2.$$

Da P_1 und P_2 bekannt sind, lassen sich p_1 und p_2 berechnen.

Die Versuche geben indessen keine Übereinstimmung mit dieser Theorie. Vielmehr blieben die beobachteten Drucke um einen ziemlich beständigen prozentischen Betrag gegen die berechneten zurück, der je nach Stoffen von —6 bis —13% ging. Eine Aufklärung zu finden gelang nicht.

Ferner ergab sich, dass die Drucke bei gleichen Temperaturen in konstantem Verhältnis stehen, was vermöge der Beziehung zwischen dem Temperaturkoëffizienten des Dissociationsdruckes und der Dissociationswärme zu dem Ergebnis führt, dass die Dissociationswärmen der verschiedenen Sulfhydride gleich sein müssen. Aus den Zahlen von Isambert berechnet sich die letztere für Ammoniumsulfhydrid zu 227 *K* bei konstantem Druck; die thermochemischen Messungen geben 226 bis 230 *K*. Auch ergeben dieselben Zahlen eine Zunahme der Bildungswärme mit steigender Temperatur von 197 *K* bei 4·2° bis 220 *K* bei 30·9°. Ähnliches gilt für die Alkylammoniumverbindungen.

Aus der Gleichheit der Dissociationswärmen folgt weiter, dass das Dissociationsverhältnis je zweier Sulfhydride und deshalb das Verhältnis der Drucke des Gemisches zu denen jedes Bestandteils keine Funktion der Temperatur sein kann. Auch dies fand sich bestätigt, obwohl die beobachteten Gemengdrucke von den berechneten so weit abwichen.

W. O.

---

57. Kälteerzeugung von F. Lorenz (Zeitschr. d. St. deutscher Ingenieure, **41**, 9 S. 1879). Die Abhandlung enthält eine sehr lehrreiche Zusammenfassung

der theoretischen Grundlagen für die praktischen Fortschritte, welche die Kältetechnik in letzter Zeit gemacht hat. Von Interesse ist die Aufklärung eines Widerspruches zwischen Theorie und Praxis bezüglich der „nassen oder trockenen" Kompression. Während die Theorie für erstere, d. h. für die Kompression bei Gegenwart von Flüssigkeit bedeutend vorteilhafteren Gang erwarten liess, indem ein Teil der Kompressionswärme zum Verdampfen des flüssigen Anteils verwertet werden sollte, ergab die Praxis etwas bessere Resultate für trockene Kompression, bei der sich der Dampf überhitzt. Die Lösung fand sich in der Ansicht, dass bei nasser Kompression die ausgeschiedene Flüssigkeit gar nicht, oder doch nur in geringem Grade zur Mitwirkung kommt, also der Dampf sich trotz derselben überhitzt und die Maschine praktisch wie bei trockener Kompression geht. Die genauere Rechnung ergiebt noch eine kleine Mehrleistung bei trockenem Gange ganz wie es die Erfahrung gezeigt hatte. *W. O.*

---

58. **Die Chemie und ihre Gesetze** von F. Wald (Journ. Phys. Chem. 1, 21—33. 1896). Die Abhandlung enthält eine Übersicht über die Anschauungen des Verf., die den Lesern der Zeitschr. bereits aus seinen Originalabhandlungen bekannt sind. *W. O.*

---

59. **Über dreifache Gemische** von W. D. Bancroft (Journ. Phys. Chem. I, 34—50. 1896). Für Gemische aus zwei Stoffen, die sich nicht oder nur wenig lösen und einem gemeinsamen Lösungsmittel hat der Verf. die Formel aufgestellt $\frac{x^\alpha y^\beta}{z^{\alpha+\beta}} = \text{konst.}$, die sich durch passende Beziehung auf eine konstante Menge des Lösungsmittels auf die Form $(x + A)y^n = C$ bringen lässt, wo x und y die Mengen der beiden anderen Stoffe bedeutet und A, n und drei C Konstanten sind. Es ist nicht eben überraschend, dass sich die vorhandenen Beobachtungen von Gerardin und Bodländer durch eine solche Formel darstellen lassen.

Die Formel gilt für den Fall, dass die gelösten Stoffe in dem gemeinsamen Lösungsmittel in allen Verhältnissen löslich sind; ist dies nicht der Fall, so muss nach dem Verf. noch eine Konstante dazugenommen werden, und die Formel wird $(x + A)(y + B)^n = C$. *W. O.*

---

60. **Lösung und Schmelzung** von W. D. Bancroft (Journ. Phys. Chem. 1, 137—148. 1896). Der Verf. ist der Meinung, dass in einem homogenen Gemische zwischen Lösungsmittel und Gelöstem ein Unterschied zu machen ist. Er gerät dadurch in allerlei theoretische Schwierigkeiten, die für den nicht vorhanden sind, der einen solchen Unterschied nicht macht. Bei dieser Gelegenheit weist der Verf. auf die Erscheinung hin, dass beim Fällen von Lösungen fester Stoffe oft zuerst eine unbeständigere Form auftritt. „Frankenheim und andere haben gezeigt, dass wenn Salze durch Alkohol gefällt werden, zuerst sich eine unbeständige Flüssigkeit bildet, aus der sich das Salz später abscheidet. Man kann dies ohne Mikroskop sehen, wenn man Alkohol zu einer Lösung von Natriumkarbonat fügt. Die zweite flüssige Phase verschwindet nicht, obwohl sie unbeständig ist, während längerer Zeit. Es ist wohl bekannt, dass wenn geschmolzener Schwefel in Wasser gegossen wird, er in einer unbeständigen Form fest wird. Ich habe beobachtet, dass die Zufügung von Wasser zu einer Lösung von Quecksilberjodid in Methylalkohol die gelbe Form fällt, obwohl diese bei Zimmertemperatur

unbeständig ist. Dies geschieht sogar, wenn rote Krystalle zugegen sind. Es scheint, als ob man die Verallgemeinerung machen könnte, dass im Falle plötzlicher Fällung die weniger beständige Form zuerst erscheint."

Um Gerechtigkeit sowohl gegen den Verf. wie gegen sich selbst zu üben, hat der Ref. die vorstehende Stelle wörtlich hergesetzt, da er sich zu gleicher Zeit auf ähnlichen Gedankenwegen befunden hat. Beim Vergleich der vorstehenden Darlegungen mit denen des Ref. (22, 306—312) wird man leicht darüber urteilen können, inwiefern sie ähnlich, und inwiefern sie verschieden sind. *W. O.*

---

61. **Esterifikationsgeschwindigkeit, verglichen mit der Theorie** von R. B. Warder (Journ. Phys. Chem. I, 149—156. 1896). Die Empfehlung des Ref. (21, 319), das Beobachtungsmaterial, welches Lichty über die Esterbildung der drei chlorierten Essigsäuren geliefert hat, der rechnerischen Bearbeitung zu unterziehen, hat durch den Verfasser baldige Erfüllung gefunden. Mit Hilfe der bekannten Formel für die Reaktion zweiter Ordnung, die mit einer Gegenreaktion verbunden ist, welche die Ausgangsstoffe wieder herstellt, wurden die Geschwindigkeitskoëffizienten berechnet; doch konnte in keinem Falle eine Konstanz derselben gefunden werden. Vielmehr nehmen die Koëffizienten erst ab, dann mässig zu, und fallen schliesslich rapid. Es werden die möglichen Ursachen kurz erwähnt, welche diesen Widerspruch zwischen Beobachtung und Theorie erklären könnten; nach der Meinung des Ref. ist die wesentlichste Ursache die beständige Änderung des Mittels, in welchem die Reaktion verläuft; dieser Einfluss kann erst durch die Anwendung eines Lösungsmittels ausgeschaltet werden, das in so grosser Menge vorhanden ist, dass seine Beschaffenheit durch die allmähliche Umwandlung des Gemisches aus Alkohol und Säure in das aus Wasser und Ester nur unerheblich geändert wird. Ausserdem mag noch der vom Verf. erwähnte Mangel an Homogenität und der Einfluss des Wassers auf die elektrolytische Dissociation eine Rolle spielen. *W. O.*

---

62. **Fällung von Salzen** von H. A. Bathrick (Journ. Phys. Chem. I, 157 bis 169. 1896). Die Arbeit bewegt sich in derselben Richtung, wie die im Ref. 60 erwähnte von Bancroft und gelangt auch zu wesentlich denselben Ergebnissen. *W. O.*

---

63. **Innere thermodynamische Gleichgewichte** von J. E. Trevor (Journ. Phys. Chem. I, 206—220. 1897). Die Abhandlung enthält einen Kommentar zu einer von Gibbs gegebenen Gleichung von vielfacher Anwendung. In einem Nachtrage wird bemerkt, dass die wesentlichsten Gedanken der Abhandlung sich in einer Arbeit von Natanson (Wied. Ann. **42**, 178. 1891) vorfinden, wie erst später vom Verf. gefunden wurde; da indessen auch diese Arbeit inzwischen keine Beachtung erfahren habe, halte der Verf. die Veröffentlichung der seinen nicht für überflüssig. *W. O.*

Thermodynamik der Quellung mit spezieller Anwendung auf die Stärke und deren Molekulargewichtsbestimmung.

Von

H. Rodewald.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Unter Quellung versteht man das Eindringen von Wasser (oder einer anderen Flüssigkeit) in einen festen Körper von der Oberfläche aus, ohne dass in dem Körper Poren oder lufterfüllte Hohlräume makroskopisch oder mikroskopisch wahrnehmbar sind. Die Flüssigkeitsmenge, welche aufgenommen wird, ist bei verschiedenen Körpern sehr verschieden. Sie lässt sich dem Körper durch Verdunstung vollständig wieder entziehen, ohne dass eine bleibende Veränderung wahrnehmbar ist. Die Quellung zusammen mit dem Austrocknen bilden also einen Kreisprozess.

Der Zustand eines in Quellung befindlichen Körpers M ist vollständig bestimmt, wenn die Temperatur T und die Menge m des Körpers, welcher von M bereits völlig gequollen ist, bekannt sind.

Anmerkung. Wenn völlig gequollene und trockne Stärke sich neben einander befinden, so findet ein Ausgleich des Wassergehaltes statt, der mit Wärmeentwickelung verbunden ist. Es könnte hiernach scheinen, als ob durch M und m der Zustand des quellenden Körpers ungenügend bestimmt ist. Ich will indessen schon hier darauf aufmerksam machen, dass die Bestimmung des Zustandes nicht bloss durch die Massen M und m erfolgen soll, sondern auch durch deren spezifische Volumina, die nur für die Endzustände als konstant zu betrachten sind. Für die Zwischenzustände ändert sich das spezifische Volumen von M als Funktion vom Wassergehalt und wird als solche bestimmt werden. So lange aber den Massen M und m bestimmte spezifische Volumina beigelegt werden, ist die Zustandsbestimmung eine vollkommene.

Für einen Kreisprozess gelten die beiden Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie. Eliminiert man aus diesen die Energie und Entropie, indem man sie als Funktionen von T und m betrachtet, so entstehen aus den beiden Hauptgleichungen folgende beiden Gleichungen[1]):

[1]) Siehe Clausius, Die mechanische Wärmetheorie. 3. Aufl. Braunschweig 1887. S. 120.



$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial Q}{\partial m}\right) - \frac{\partial}{\partial m}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right) = D_{mT}, \tag{1}$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial Q}{\partial m}\right) - \frac{\partial}{\partial m}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial Q}{\partial m}. \tag{2}$$

In diesen Gleichungen bedeutet D_{mT} die auf mT bezügliche Arbeitsdifferenz und ist nach Clausius[1])

$$D_{mT} = \frac{\partial p}{\partial T} \cdot \frac{\partial v}{\partial m} - \frac{\partial p}{\partial m} \cdot \frac{\partial v}{\partial T}, \tag{3}$$

wenn wir, wie üblich, das Volumen mit v, den Druck mit p bezeichnen.

Bei der Quellung findet eine Volumkontraktion statt. Das Volumen des ungequollenen Körpers plus dem Volumen der zum Quellen nötigen Flüssigkeit sind nach der Quellung kleiner als vor derselben. Für die Rechnung kann man die Volumkontraktion auf den Körper allein beziehen und das spezifische Volumen der Flüssigkeit als konstant betrachten. Der quellbare Körper hat dann zwei verschiedene spezifische Volumina: eins vor der Quellung, was wir mit σ, und eins nach der vollständigen Quellung, was wir mit σ' bezeichnen wollen. Bezeichnet noch W die vom Körper M aufgenommene Menge Flüssigkeit, deren spezifisches Volumen σ'' ist, so lässt sich das Volumen v eines in Quellung befindlichen Körpers ausdrücken durch die Gleichung:

$$v = m\sigma' + (M - m)\sigma + \sigma'' W. \tag{4}$$

Durch Differentiieren dieser Gleichung folgt:

$$\frac{\partial v}{\partial m} = \sigma' - \sigma. \tag{5}$$

Bezeichnen wir die Wärmemenge in mechanischem Mass, welche beim Quellen frei wird, mit ϱ, so ist

$$\frac{\partial Q}{\partial m} = \varrho. \tag{6}$$

Differentiieren wir diese Gleichung nach der Temperatur, so entsteht

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial Q}{\partial m}\right) = \frac{\partial \varrho}{\partial T}. \tag{7}$$

Bedeutet C die spezifische Wärme des gequollenen Körpers bezogen auf die Trockensubstanz (entsprechend dem spezifischen Volumen σ'), K die spezifische Wärme des ungequollenen Körpers (entsprechend dem spezifischen Volumen σ) und c die spezifische Wärme der Flüssigkeit, so ist

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = mC + (M - m)K + cW. \tag{8}$$

[1]) Daselbst Seite 121.



Diese Gleichung giebt nach m differentiiert

$$\frac{\partial}{\partial m}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right) = C - K. \qquad (9)$$

Durch Einsetzen der durch die Gleichungen (5), (6), (7), (8) und (9) bestimmten Grössen in die Gleichungen (1) und (2) ergeben sich mit Berücksichtigung der Gleichung (3) folgende drei Gleichungen, durch welche die thermodynamischen Eigenschaften der Quellung bestimmt sind:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial T} + K - C = \frac{\partial p}{\partial T}(\sigma' - \sigma) - \frac{\partial p}{\partial m} \cdot \frac{\partial v}{\partial T}, \qquad (10)$$

$$\frac{\partial \varrho}{\partial T} + K - C = \frac{\varrho}{T}, \qquad (11)$$

$$\varrho = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}(\sigma' - \sigma) - \frac{\partial p}{\partial m} \cdot \frac{\partial v}{\partial T}\right). \qquad (12)$$

In einer Arbeit über die Quellung der Stärke[1]) bin ich bei Betrachtungen über die thermodynamischen Eigenschaften von den vorstehenden drei Gleichungen ausgegangen, aber mit dem Unterschied, dass in Gleichung (10) und (12) das Glied $\frac{\partial p}{\partial m} \cdot \frac{\partial v}{\partial T}$ vernachlässigt wurde. Ich glaubte mich hierzu berechtigt, weil ich die thermische Ausdehnung der Stärke $\frac{\partial v}{\partial T}$ gegen die Volumkontraktion beim Quellen $(\sigma' - \sigma)$ als sehr klein betrachtete. So lange dies der Fall ist, hat das Glied $\frac{\partial p}{\partial m} \cdot \frac{\partial v}{\partial T}$ auch keinen grossen Einfluss auf die Rechnung. Da aber die Volumkontraktion ebenfalls sehr klein werden kann, wenn man von theilweise gequollener Substanz statt von trockner ausgeht, ist die Vernachlässigung dieses Gliedes nicht streng berechtigt.

Ich bin auf diesen Fehler aufmerksam geworden durch das Referat des Herrn W. Ostwald[2]) über meine erwähnte Arbeit.

Ostwald schlägt für die durch Gleichung (12) dargestellte Wärmemenge ϱ, die ich früher als Quellungswärme bezeichnet habe, den Namen „Benetzungswärme“ vor. Die Quellung bietet indessen von der gewöhnlichen Benetzung der Oberfläche eines Körpers gewisse Verschiedenheiten. Ein quellbarer Körper kann an seiner Oberfläche von einer Flüssigkeit benetzt werden, ohne dass eine Quellung eintritt. So wird z. B. Stärke von Petroleumäther benetzt, aber nicht gequellt. Ich

---

[1]) H. Rodewald, Untersuchungen über die Quellung der Stärke. Kiel und Leipzig 1896 (Lipsius & Tischer).

[2]) Diese Zeitschr. 20, 626 (1896).

will deshalb lieber vorerst den weniger allgemeinen Ausdruck „Quellungswärme“ beibehalten und die entwickelten Gleichungen auf die Quellung von Stärke in Wasser in Anwendung bringen.

Anwendung auf die Quellung der Stärke in kaltem Wasser.

Die Gültigkeit der entwickelten Gleichungen hat zur Voraussetzung, dass der Prozess, auf welchen sie angewandt werden, ein Kreisprozess sei. Dies wird für die Quellung und Wiederaustrocknung der Stärke nicht bestritten werden können, so lange die Temperatur unterhalb der Verkleisterungstemperatur bleibt. Nur diese Art der Quellung und Austrocknung wollen wir hier in Betracht ziehen.

Die Wärmemenge ϱ, welche durch die Gleichung (12) gegeben ist, stellt hier die Wärmemenge vor, die sich entwickelt, wenn 1 g trockne Stärke sich vollständig mit Wasser sättigt. Wir können die Gleichung aber auch auf den Fall anwenden, dass das Gramm Stärke bereits einen Teil Wasser aufgenommen hat, aber noch nicht vollständig gesättigt ist. In diesem Falle wird die Quellungswärme geringer sein. Die Quellungswärme ist also abhängig von der Wassermenge, die die zu quellende Stärke bereits enthält. Wollen wir deshalb die Gleichung (12) auf jeden beliebigen Quellungszustand anwenden, so müssen wir die Quellungswärme als Funktion vom Wassergehalt der Stärke bestimmen.

Ebenso wie die Quellungswärme ändert sich mit dem Wassergehalt der zu quellenden Stärke auch die Volumkontraktion $\sigma' - \sigma$ und der Ausdehnungskoëffizient $\frac{\partial v}{\partial T}$, von welchen Grössen die Quellungswärme nach Gleichung (12) abhängig ist. Will man die Theorie mit der Erfahrung vergleichen, so hat man also die Quellungswärme, die Volumkontraktion und den Ausdehnungskoëffizienten als Funktionen vom Wassergehalt der Stärke zu bestimmen.

Die Quellungswärme der Stärke als Funktion vom Wassergehalt.

Trockne Stärke ist sehr hygroskopisch, daher schwer herzustellen, und wenn sie hergestellt ist, ändert sie ihren Wassergehalt unter den Händen. Deshalb zog ich es vor, von einem willkürlichen Nullzustand, dem lufttrocknen Zustand der Stärke, auszugehen. Lufttrockne reinste Weizenstärke des Handels wurde in einer Reibschale fein zerrieben und durch $^1/_2$ mm Rundlochsieb geschlagen, möglichst gleichmässig gemengt und in einer Quantität von über 1 kg in ein Glasgefäss zusammen mit einem Hornlöffel eingeschlossen. Der Verschluss

war durch eine sauber auf den breiten Rand des Gefässes aufgeschliffene, gefettete Glasplatte gebildet. Das Gefäss wurde in einem ungeheizten Raum aufbewahrt. Wenn Stärke aus demselben entnommen werden sollte, musste der Verschluss zwar kurze Zeit geöffnet werden, doch hielt sich der Wassergehalt der eingeschlossenen Stärke während der Untersuchung, die übrigens sich auf den ganzen Winter verteilte, so konstant, dass ein Unterschied des Wassergehalts am Anfang und Schluss der Untersuchung nicht nachweisbar war.

Der Wassergehalt der lufttrocknen Stärke wurde von zwei grossen Durchschnittsproben durch Austrocknen im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure (spez. Gewicht bei 15° 1·8366) bestimmt:

1. 15·6155 g lufttrockne Stärke hatten nach 19 Tagen 2·5495 g Wasser abgegeben. Nach weiterem fünftägigem Verweilen im Vakuumexsikkator war das Gewicht konstant geblieben.

2. 14·7730 g lufttrockne Stärke hatten nach 19 Tagen 2·4137 g Wasser verloren und nach weiteren fünf Tagen $^1/_2$ Milligramm im Exsikkator zugenommen, was wir unberücksichtigt lassen.

Ein Thermometer, das in dem Vakuumexsikkator angebracht war, hatte beim Austrocknen der Stärke nur geringe Schwankungen um 10° herum gezeigt. Völlig konstant liess sich die Temperatur auch in dem ungeheizten Zimmer nicht halten, doch dürfte 10° wohl angenähert der mittlere Wert sein.

Aus 1. ergiebt sich ein Wassergehalt der lufttrocknen Stärke von 16·3267 und aus 2. ein solcher von 16·3385 %.

Ich nehme als Mittel 16·33 % Wassergehalt der lufttrocknen Stärke an. Was ich als trockne Stärke bezeichne, ist durch diese Angaben gleichfalls definiert, es ist der Rest, der verbleibt, wenn aus 100 Teilen lufttrockner Stärke 16·33 Teile Wasser verdunstet sind.

Die Quellungswärmen beziehe ich zunächst auf 1 g lufttrockne Stärke, sollen sie auf die trockne Stärke bezogen werden, so sind sie mit $\frac{100}{100 - 16{\cdot}33}$ zu multiplizieren.

Zur Wärmemessung diente ein sehr grosses Eiskalorimeter, wie ich es früher a. a. O. zur Bestimmung der spezifischen Wärme der Stärke angewendet habe. Die Methode des Arbeitens, welche ich befolgte, war die folgende. Eine kleine Glasflasche mit hohlem in einer Röhre endigendem, eingeschliffenem Stöpsel (Fig. 1) wurde mit der lufttrocknen Stärke gefüllt und das Gewicht der Füllung festgestellt. Der Wassergehalt der lufttrocknen Stärke wurde dadurch geändert, dass die Glasflasche mit ihrem Inhalt in einem Vakuumexsikkator kürzere oder

längere Zeit der Austrocknung ausgesetzt wurde. In längerer Zeit konnte der lufttrocknen Stärke fast alles Wasser entzogen werden und es waren alle Übergänge und eine genaue Bestimmung des Wasserverlustes möglich.

Wenn ein bestimmter Trockenzustand, dessen Quellungswärme gemessen werden sollte, erreicht und bestimmt war, wurde der gefettete Stöpsel fest in die Flasche eingedrückt und das offene Ende der Röhre an dem Stöpsel mit einer grossen evakuierten Glasglocke in Verbindung gesetzt, um den grössten Teil der Luft aus der Stärke zu entfernen. Wenn die Kapillarröhre des Stöpsels nicht sehr eng gezogen ist, so ist es notwendig, in die Luftleitung an einer passenden Stelle eine kapillarverengte Röhre einzuschalten, weil sonst die Luft Stärke mit fortreisst. Nach Ausgleichung des Drucks wurde mit einer Stichflamme die Röhre an der verengten Stelle abgeschmolzen. In diesem Zustande mischt man die Stärke gut und lässt sie einige Tage liegen, damit die ungleichmässig ausgetrockneten Stellen ihre Dampfspannung ausgleichen.

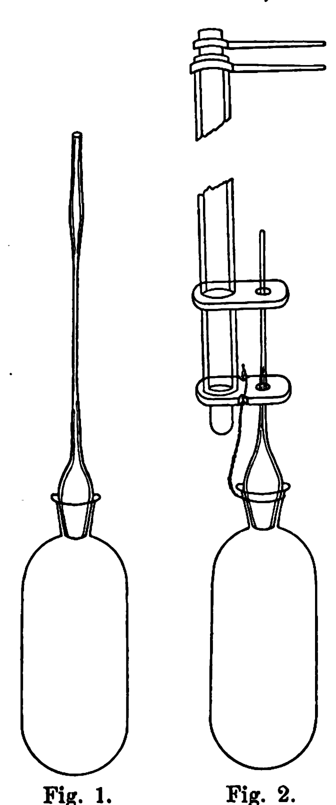


Fig. 1. Fig. 2.

Nun verbindet man die Flasche durch dünnen Kupferdraht in nebenstehend illustrierter Weise mit einem Apparat, der aus zwei ineinander geschobenen Glasröhren hergestellt ist. Die äussere und innere Röhre sind oben und unten, wie es aus Figur 2 hervorgeht, mit Hebeln aus Messing, die mit Siegellack auf die Röhren aufgekittet sind, versehen. Die Röhren sind so lang, dass nach dem Einsetzen des ganzen Apparates in das Eiskalorimeter die beiden oberen Hebel aus demselben hervorragen. Das Eiskalorimeter ist mit destilliertem Wasser gefüllt. Nach dem Einsetzen der Quellflasche muss das Wasser die richtige Höhe haben. Der Verschluss des Eiskalorimeters kann durch Watte oder auch mittels durchbohrten Korks hergestellt werden.

Nachdem die Temperatur ausgeglichen und der Gang des Kalorimeters bestimmt ist, verschiebt man die beiden Hebel, die aus dem Kalorimeter herausragen, gegen einander, wodurch die Spitze der Quell-

flasche abgebrochen wird. Das Wasser dringt sofort in den stark luftverdünnten Raum ein und lässt die Stärke quellen. Wenn die Spitze ziemlich dick ist, schneidet man sie vor dem Einbringen in das Kalorimeter etwas an. Diese Vorrichtung funktioniert sicher und gestattet, die Quantitäten sehr zu variieren. Auch lässt sich die lufttrockne Stärke in der beschriebenen Art ohne merkbare Verluste von Wasser einschliessen, was ich noch dadurch konstatierte, dass ich aus dem bekannten Volumen der Quellflasche und der Stärke sowie aus Temperatur und Druckänderung (die beim Evakuieren benutzte Glocke war mit Manometer versehen), die ausgetretene Luftmenge berechnete und durch Wägung der zugeschmolzenen Quellflasche zusammen mit dem abgezogenen Teil der Röhre die Übereinstimmung der berechneten und gefundenen Gewichtsabnahme nachwies.

Ich lasse die angewandten lufttrocknen Mengen Stärke, die daraus verdunstete Wassermenge, die vom Kalorimeter eingenommene Quecksilbermenge minus Gang des Kalorimeters, und die auf 1 g der lufttrocknen Stärke bezogene Quellungswärme in nachstehender Tabelle folgen und bemerke noch, dass der Gang stets vor und nach der Messung bestimmt wurde und gute Übereinstimmung dieser Messungen bestand. Zum Ausgleich der Temperatur nach erfolgter Einleitung der Quellung wurden meistens $1^1/_2$ Stunden gewartet.

Quellungswärme als Funktion vom Wassergehalt der quellenden Stärke.

Angewandte lufttrockne Stärke in g	Aus der angewandten Stärke verdunstete Wassermenge in g	in %	Vom Kalorimeter eingesogene Menge Quecksilber in g	Quellungswärme pro 1 g lufttrockner Stärke in Kal.
27·4660	0	0	1·0340	2·438
25·9675	0·2360	0·909	1·1875	2·963
15·0735	0·4837	3·209	1·0150	4·362
15·8535	0·8685	5·479	1·5098	6·170
17·4478	1·1482	6·582	1·9000	7·055
15·6040	1·2490	8·004	2·0705	8·596
13·1741	1·2520	9.504	2·1140	10·40
16·2750	1·8028	11·077	3·1848	12·69
15·8900	1·9870	12·504	3·7340	15·22
13·2511	1·8057	13·627	3·5900	17·55
15·5455	2·2277	14·330	4·5385	18·91
15·0293	2·2570	15·020	4·7410	20·44
12·6056	2·0346	16·141	4·5873	23·57

Stellt man die Untersuchungsresultate durch rechtwinklige Koordinaten dar, indem man die aus der lufttrocknen Stärke verdunstete Wassermenge als Abscissen und die zugehörigen Quellungswärmen als Ordinaten aufträgt, so lässt sich eine Kurve ziehen, die allen Einzel-

bestimmungen möglichst gerecht wird. Von dieser Kurve weichen die Einzelbestimmungen nur sehr wenig ab, was die Zuverlässigkeit der Methode beweist.

Findet unter Petroleumäther Quellung der Stärke statt?

Diese Frage habe ich als Vorfrage für die Bestimmung der Volumkontraktion als Funktion vom Wassergehalt der Stärke zu beantworten, weil ich die Volumbestimmungen der angetrockneten Stärke unter Petroleumäther habe ausführen lassen. Wenn Quellung unter Petroleumäther in dem Masse stattfindet, dass sie bei dieser Untersuchung berücksichtigt zu werden verdient, so muss sich auch eine messbare Wärmeentwicklung ergeben. Ich hielt die Methode der Quellungswärmebestimmung für sehr geeignet, die Frage zu lösen. Statt Wasser füllte ich deshalb Petroleumäther in das Eiskalorimeter, nachdem es zunächst durch Watte, dann durch ein Gefäss mit Schwefelsäure sorgfältig ausgetrocknet war.

Unter Petroleumäther konnte ich nun allerdings die aus Glasröhren und Messing mit Siegellack zusammengesetzte Hebelvorrichtung zum Abbrechen der Spitze an der Quellflasche nicht gebrauchen, weil sich der Siegellack in Petroleumäther löst. Ich ersetzte also die Glasröhren durch Messingröhren und stellte die Verbindung mit den seitlichen Hebeln durch Zinnloth her. Durch diese Abänderung vergrösserte sich der Gang des Kalorimeters sehr beträchtlich, was wohl auf die grössere Wärmeleitungsfähigkeit der Messingröhren gegenüber den Glasröhren zurückzuführen ist, denn die Temperatur des Kalorimeterzimmers war einige Grade über Null. Der Gang war auch nicht so konstant und die Gangbestimmungen zeigten, dass das Instrument nicht mehr im stande war, kleinere Wärmemengen als eine Grammkalorie mit Sicherheit anzuzeigen.

22·97 g lufttrockne Stärke, aus welcher 14·96 % Wasser verdunstet waren, ergab eine Wärmeentwicklung von — 1·5 cal., also eine Abkühlung, und ein zweiter Versuch, bei dem 20·49 g lufttrockne Stärke, aus welcher 13·78 % Wasser verdunstet war, angewandt wurden, lieferte 0·4 cal. Unter Wasser hätte die Quellung der angewandten Stärkemengen in dem betreffenden Trockenzustande beim ersten Versuch ca. 529 cal., beim zweiten ca. 356 cal. Wärmeentwicklung gegeben.

Ich schliesse aus diesen Versuchen, dass die Wärmeentwicklung der trocknen Stärke und dementsprechend die Volumkontraktion unter Petroleumäther so klein ist, dass sie unberücksichtigt bleiben kann. Die Versuche haben dargethan, dass sie jedenfalls kleiner ist, als $\frac{1}{500}$ desjenigen Wertes, den man unter Wasser erhalten würde.

Die Volumkontraktion beim Quellen der Stärke als Funktion vom Wassergehalt.

Die Bestimmung der Volumkontraktion, die beim Quellen der Stärke stattfindet, ging von demselben Nullzustand aus, von dem die Bestimmung der Quellungswärme als Funktion vom Wassergehalt ausging. Ferner wurde die Volumkontraktion auch bei 0° bestimmt. Zur Volumbestimmung diente ein Pyknometer mit sorgfältig eingeschliffenem, aus einer Kapillarröhre bestehendem Stöpsel. Die Kapillarröhre war oberhalb des Schliffes zu einer Kugel aufgeblasen und konnte am offenen Ende durch eine aufgeschliffene Kappe verschlossen werden.

Das Pyknometer wurde mit lufttrockner Stärke gefüllt, deren Gewicht genau festgestellt, dann aus der Stärke ein Teil Wasser verdunstet, die Dampfspannung durch Umschütteln und Stehenlassen ausgeglichen und abermals das Gewicht festgestellt. Nunmehr wurde der Schliff des Pyknometers mit ca. 1 Milligramm Kaliseife (durch Umsetzen von Bleipflaster mit K_2CO_3 erhalten) eingerieben und das Pyknometer bis nahe unter dem Schliff mit Petroleumäther aufgefüllt. Nach dem Einsetzen des Stöpsels blieb das Pyknometer einen Tag stehen, damit sich die Stärke mit Petroleumäther ordentlich benetzen konnte und aus den kleinsten Stärkebröckchen die Luft herausgetrieben wurde. Durch Umschütteln lässt sich am folgenden Tage die Luft vollständig durch Petroleumäther verdrängen.

Um zu vermeiden, dass Stärke in die Kapillare eindringt, verstopft man diese durch einen dünnen Kupferdraht, um welchen Baumwollfasern gesponnen sind. Auch füllt man den unteren Teil der Kapillare durch Petroleumäther teilweise aus, was leicht durch Neigen des Pyknometers geschehen kann, denn die Stärke hat sich vollkommen abgesetzt. Zwischen dem Verschluss der Kapillare und dem Petroleumäther muss eine Luftblase vorhanden sein, die dann das Eindringen der Stärke in die Kapillarröhre bis über die Marke verhindert. Die Luftmenge, die noch im Pyknometer ist, verhindert, dass durch die mit dem Schütteln und Anfassen verbundene Erwärmung und Ausdehnung der Stöpsel herausgedrängt wird, indem sie sich komprimiert. Um diese Spannung rückgängig und negativ zu machen, stellt man nach dem Schütteln das Pyknometer in kaltes Wasser. Zieht man dann den Kupferdraht aus der Kapillare, so wird die etwa in das untere Ende des Pyknometers eingetretene Stärke zurückfliessen. Nach dem Absitzen der Stärke füllt man mittels einer fein ausgezogenen Pipette das Pyknometer durch die Kapillarröhre völlig mit Petroleumäther und auch die Kugel oberhalb der Marke. Die Kapillarröhre darf nicht allzu eng sein, um diese

Operation zu gestatten. Das Lüften des Stöpsels ist nicht zweckmässig, weil sich dabei sehr leicht Stärke in den Schliff drängt, die Undichtheit und Veränderung des Pyknometervolumens bewirkt.

Zur Herstellung der konstanten Temperatur wurde das Pyknometer stets in schmelzendem Schnee oder in ein Gemisch von geschabtem Eis und Wasser gebracht und darin wenigstens drei Stunden, für gewöhnlich eine Nacht belassen. Nach dem Ausgleich der Temperatur, der wegen der abgesetzten Stärke sehr langsam erfolgt, wurde der überschüssige Petroleumäther durch eine fein ausgezogene Pipette entfernt und auf eine Marke an der Kapillare eingestellt. Schliesslich wurde noch ein Luftstrom durch die Kugel gesaugt, um sie auszutrocknen.

Nach diesen Manipulationen wurde das Pyknometer aus dem Eiswasser herausgenommen, abgetrocknet, auf die Temperatur der Wage gebracht, wobei die Kugel den sich ausdehnenden Petroleumäther aufnimmt, und gewogen.

(Nachdem das Pyknometer gewogen ist, kann man es gleich zur Bestimmung des Ausdehnungskoëffizienten gebrauchen, wovon später die Rede sein soll.)

Verwendet man statt des Petroleumäthers Wasser zur Volumbestimmung, so bekommt man das Volumen der lufttrocknen Stärke in gequollenem Zustande.

Es müssen noch bekannt sein, das Volumen des Pyknometers bei 0° und das spezifische Volumen des Petroleumäthers bei 0°. Ersteres wurde durch Auswägen des Pyknometers mit ausgekochtem Wasser festgestellt. Hierbei stört die Kugel, indessen bei geschickter Operation kann man die Befeuchtung der Kugel vermeiden oder sie austrocknen. Das spezifische Volumen des Petroleumäthers wird in analoger Weise bestimmt, wie das Volumen der Stärke.

Aus den in der besprochenen Weise ermittelten Daten lässt sich die Volumkontraktion durch folgende Betrachtungen ableiten.

Es ist als bekannt anzusehen:

v das Volumen des Pyknometers bei 0″,
b die Menge Wasser, welche aus der angewandten Menge =
a lufttrockne Stärke verdunstet wurde,
β das spezifische Volumen des Wassers bei 0°.
c die zum Auffüllen benutzte Menge Petroleumäther,
γ das spezifische Volumen des Petroleumäthers bei 0°,
d die zum Auffüllen des Pyknometers benutzte Menge Wasser, falls das spezifische Volumen der lufttrocknen Stärke unter Wasser bestimmt wurde.

1. Das spezifische Volumen der lufttrocknen Stärke unter Wasser (x_0) ist

$$x_0 = \frac{v - d\beta}{a}.$$

2. Das spezifische Volumen der lufttrocknen Stärke unter Petroleumäther (x_1) ist

$$x_1 = \frac{v - c\gamma}{a}.$$

Wie man leicht sieht, ist $x_1 - x_0$ die Volumkontraktion pro g, die eintritt, wenn man die lufttrockne Stärke in Wasser bringt.

3. Wenn vor dem Auffüllen des Pyknometers mit Petroleumäther die Wassermenge b aus der Stärke verdunstet war, so tritt beim Auffüllen an die Stelle des Wassers Petroleumäther. Falls eine Volumveränderung durch das Austrocknen nicht stattgefunden hätte, so würden wir eine mit x_1 gleiche Zahl erhalten, wenn wir das Volumen des verdunsteten Wassers $b\beta$ von dem Volumen des zum Auffüllen benutzten Petroleumäthers $c\gamma$ in Abzug brächten und setzten:

$$= \frac{v - (c\gamma - b\beta)}{a},$$

$$= \frac{v + b\beta - c\gamma}{a}.$$

Da aber eine Volumveränderung beim Austrocknen eintritt, so giebt der vorstehende Ausdruck einen Wert x_2, der sich von x_1 durch die Volumveränderung unterscheidet. Setzen wir also:

$$x_2 = \frac{v + b\beta - c\gamma}{a},$$

so ist die Volumveränderung, welche stattfindet, wenn die lufttrockne Stärke durch Verdunsten von b Wasser in einen anderen Trockenzustand übergeführt wird, $= x_2 - x_1$.

Die gesamte Volumkontraktion, die erfolgt, wenn die lufttrockne Stärke aus der b Gramm Wasser verdunstet sind, in Wasser vollständig aufquillt, ist dann

$$= x_2 - x_1 + x_1 - x_0,$$

oder

$$= x_2 - x_0.$$

Nach der beschriebenen Methode wurde die Volumkontraktion der Stärke bei verschiedenem Wassergehalt von dem Assistenten des landwirtschaftlichen Instituts, Herrn Kattein, bestimmt und die nötigen Konstanten ermittelt.

Die folgende Tabelle giebt die Resultate etc. der Volumbestimmung unter Wasser.



Spezifisches Volumen der lufttrocknen Stärke unter Wasser bei 0°.

$$x_0 = \frac{v - d\beta}{a}.$$

a Angewandte lufttrockne Stärke in g	v Volumen des Pyknometers bei 0°	d Zum Auffüllen des Pyknometers nötige Menge Wasser in g	x_0 Resultat	β Bemerkung
16·0623	43·2729	32·4655	0·67265	Das spezif. Volumen des Wassers wurde nach der Tab. von Rosetti = 0·000092 genommen.
21·2079	56·4002	42·1136	0·67346	
12·9902	43·2729	34·5393	0·67208	
			Mittel 0·67273	

Die Schwierigkeit besteht bei diesen Bestimmungen hauptsächlich darin, die Luft vollständig zu entfernen. Doch kann man sich bei den vorstehenden Bestimmungen der Luftpumpe bedienen, was bei den nachfolgenden Bestimmungen unter Petroleumäther nicht möglich ist, weil Petroleumäther ein Gemisch von leichter und schwerer flüchtigen Flüssigkeiten darstellt, von dem unter der Luftpumpe die leichtflüchtigen zuerst verdunsten, wodurch das spezifische Volumen des Restes verändert wird.

Spezifisches Volumen incl. Volumkontraktion der lufttrocknen Stärke bei verschiedenem Wassergehalt.

$$x_1 = \frac{v + b\beta - c\gamma}{a}.$$

a Angewandte lufttrockne Stärke in g	b Die aus der angewandten Stärke verdunstete Menge Wasser in g	v in % der lufttrocknen Stärke	c Zum Auffüllen nötiger Petroleumäther g	x_1, x_2 Resultate	v, β, γ Konstanten
15·4436	0·0354	0·23	23·5588	0·68131	v = 43·2713, β = 0·000092 γ = 1·39160 im Mittel aus vielen gut übereinstimmenden Messungen
23·2166	0·0533	0·23	19·7654	0·68137	
15.8559	0·0364	0·23	23·3557	0·68151	
18·6052	0·7097	3·82	22·4392	0·68555	
20·4329	1·0232	5·11	21·7388	0·68727	
20·2919	1·6621	8·21	22·1775	0·69344	
20·0402	2·0282	10·14	22·4888	0·69881	
26·5569	3·2139	12·13	19·9530	0·70486	
17·8242	2·4862	13·98	23·7465	0·71319	
24·3102	3·7242	15·35	21·1715	0·72124	
22·8523	3·7223	16·33	21·8500	0·72585	

Wenn wir von den Resultaten der letzten Tabelle das spezifische Volumen der Stärke unter Wasser $x_0 = 0{\cdot}67273$ abziehen, so ergiebt sich die Volumkontraktion als Funktion der aus der lufttrocknen Stärke verdunsteten Menge Wasser wie folgt:



Verdunstetes Wasser in %	Volumkontraktion
0·23	0·00858
0·23	0·00864
0·23	0·00878
3·82	0·01282
5·11	0·01454
8·21	0·02071
10·14	0·02608
12·13	0·03213
13·89	0·04046
15·35	0·04851
16·33	0·05312

Beziehungen zwischen der Quellungswärme und der Volumkontraktion.

Trägt man die Quellungswärme und die Volumkontraktionen in rechtwinklige Koordinaten, indem man auf gemeinschaftlicher Abscissenachse die aus der lufttrocknen Stärke verdunsteten Prozente Wasser absteckt und darüber die Quellungswärmen und die Volumkontraktionen (letztere mit 500 multipliziert) darstellt, so lassen sich die einzelnen Punkte für die Quellungswärmen durch eine sehr regelmässig verlaufende Kurve verbinden. Die Kurve für die Volumkontraktionen verläuft nicht ganz so regelmässig. Stellt man die Regelmässigkeit her, indem man den einzelnen Bestimmungen möglichst wenig Zwang anthut, so laufen Quellungswärme und Volumkontraktion fast parallel.

Nach Gleichung (12) wird man die Quellungswärme darstellen können durch eine Gleichung von der Form

$$r = T(x(\sigma' - \sigma) - y),$$

wenn r die Quellungswärme, x den Differentialquotienten des Drucks nach der Temperatur, $(\sigma' - \sigma)$ die Volumkontraktion und y das Produkt $\frac{\partial p}{\partial m} \cdot \frac{\partial v}{\partial T}$ in kalorischem Masse bedeutet.

Aus den beiden erwähnten Kurven ergiebt sich für lufttrockne Stärke

$$\sigma' - \sigma = 0{\cdot}00800$$
$$r = 2{\cdot}438 \text{ cal.}$$

und für lufttrockne Stärke minus 16·33 % Wasser

$$\sigma' - \sigma = 0{\cdot}05312$$
$$r = 24{\cdot}0 \text{ cal.}$$

Bildet man die beiden Gleichungen

$$2{\cdot}438 = 273\,(x . 0{\cdot}008 - y)$$
$$24{\cdot}00 = 273\,(x . 0{\cdot}05312 - y),$$

so ergiebt sich

$$x = 1{\cdot}750$$
$$y = -0{\cdot}00507.$$

Werden die Werte für x und y in die Gleichung für r eingesetzt, so entsteht die Gleichung (13):

$$r = 273\,((\sigma' - \sigma)\,1{\cdot}75 - 0{\cdot}00507).$$

Aus dieser Gleichung kann man die Quellungswärme berechnen, wenn die Volumkontraktion gegeben ist und umgekehrt.

Darstellung der Quellungswärme und der Volumkontraktion in ihrer Abhängigkeit vom Wassergehalt durch eine Gleichung.

Um zunächst von dem empirischen Nullzustand der lufttrocknen Stärke loszukommen, habe ich die in den vorigen Abschnitten angeführten Bestimmungen von Quellungswärmen und Volumkontraktionen auf die Trockensubstanz bezogen, dabei den Wassergehalt in % Trockensubstanz ausgedrückt, die Quellungswärme und die Volumkontraktion aber auf die Gewichtseinheit der trocknen Stärke bezogen. Es ergab sich folgende Tabelle:

Auf 100 Teile trockner Stärke kommen Teile Wasser	Quellungswärme pro g trockener Stärke	Auf 100 Teile trockner Stärke kommen Teile Wasser	Volumkontraktion pro g trockner Stärke
0·23	28·11	0	0·06349
1·57	24·42	1·17	0·05797
2·39	22·60	2·69	0·04835
3·23	20·97	5·02	0·03840
4·58	18·19	7·40	0·03117
6·27	15·17	9·70	0·02475
8·16	12·43	13·41	0·01738
9·95	10·28	14·95	0·01532
11·65	8·43	19·24	0·01049
12·97	7·37	19·24	0·01032
15·68	5·21	19·24	0·01025
18·43	3·54		
19·52	2·91		

Die vorstehende Tabelle ist direkt aus den Beobachtungsthatsachen abgeleitet und der Wassergehalt variiert, wie es zufällig durch die Bestimmungen bedingt wurde. Zur bequemeren Behandlung der Zahlen hatte ich die Tabelle der Volumkontraktion graphisch interpoliert und den Wassergehalt in arithmetischer Reihe ansteigen lassen. Dabei bemerkte ich, dass dann die Volumkontraktionen eine geometrische Reihe bildeten. Wenn dies richtig ist, müssen sich die Volumkontraktionen in ihrer Abhängigkeit vom Wassergehalt durch eine Gleichung ausdrücken lassen von der Form:



$$cw = \log(\sigma' - \sigma)_0 - \log(\sigma' - \sigma)_w,$$

in welcher $(\sigma' - \sigma)_0$ die Volumkontraktion beim Wassergehalt 0, $(\sigma' - \sigma)_w$ diejenige beim Wassergehalt w und c eine Konstante bedeutet. Für die letztere ergiebt sich:

$$c = \frac{\log(\sigma' - \sigma)_0 - \log(\sigma' - \sigma)_w}{w}.$$

Setzt man nach der vorstehenden Tabelle

$$(\sigma' - \sigma)_0 = 0{\cdot}06349$$
$$(\sigma' - \sigma)_w = 0{\cdot}01035$$
$$w = 19{\cdot}24,$$

so ergiebt sich:

$$c = 0{\cdot}04095.$$

Allein in dieser Rechnung hat die geringe Volumkontraktion, die sich verhältnismässig nur ungenau bestimmen lässt, einen zu starken Einfluss. Berechnet man c aus allen Bestimmungen (mit Ausnahme derjenigen mit 1·17 % Wasser, die weil vermutlich mit grossem Fehler behaftet einen zu starken Einfluss auf die Richtung der Kurve ausüben würde) und nimmt das Mittel aus allen Zahlen, so ergiebt sich:

$$c = 0{\cdot}0423.$$

Mit diesem Koëffizienten und nach geringer Abrundung und Ausgleichung der Konstanten $(\sigma' - \sigma)_0$ auf 0·06310 ergiebt sich die Gleichung:

$$\log(\sigma' - \sigma)_w = 0{\cdot}8000 - 2 - 0{\cdot}0423\,w. \qquad (14)$$

Aus der Gleichung (13) folgt für die Quellungswärme r, dass sie gleich null wird, wenn

$$(\sigma' - \sigma)\,1{\cdot}75 - 0{\cdot}00507 = 0,$$

oder wenn $(\sigma' - \sigma) = 0{\cdot}002897$ wird.

Setzt man in die Gleichung (14) $(\sigma' - \sigma)_w = 0{\cdot}002897$ und löst nach w auf, so ergiebt sich

$$w = 31{\cdot}63,$$

d. h. die Quellungswärme wird null, wenn der Wassergehalt der Stärke 31·63 % erreicht hat.

Diese Folgerung lässt sich schwer experimentell prüfen, weil die Quellungswärme lange, bevor sie null wird, sehr kleine Werte durchläuft.

Jedenfalls lassen sich die beiden Gleichungen (13) und (14) zur Interpolation der am Anfang dieses Abschnittes gegebenen Tabellen benutzen. Ich gebe nachstehend eine Tabelle, in welcher der Wassergehalt in arithmetischer Reihe fortschreitet. Die Volumkontraktion und die Quellungswärme sind nach Gleichung (14) und (13) interpoliert und, soweit sie in Kursivschrift gedruckt sind, extrapoliert.



w Wassergehalt %	$(\sigma' - \sigma)_w$ Volumkontraktion	r Quellungswärme	w Wassergehalt %	$(\sigma' - \sigma)_w$ Volumkontraktion	r Quellungswärme
0	0·06310	28·78	16	0·01328	4·96
1	0·05724	25.96	17	0·01205	4·37
2	0·05193	23·43	18	0·01092	3·82
3	0·04711	21·13	19	0·009915	3·35
4	0·04274	19·03	*20*	*0·008995*	*2·91*
5	0·03877	17·14	*21*	*0·008160*	*2·52*
6	0·03518	15·43	*22*	*0·007403*	*2·15*
7	0·03191	13·87	*23*	*0·006716*	*1·81*
8	0·02895	12·45	*24*	*0·006092*	*1·53*
9	0·02626	11·15	*25*	*0·005527*	*1·26*
10	0·02382	10·00	*26*	*0·005014*	*1·01*
11	0·02161	8·94	*27*	*0·004548*	*0·789*
12	0·01961	7·99	*28*	*0·004127*	*0·587*
13	0·01778	7·11	*29*	*0·003744*	*0·408*
14	0·01614	6·33	*30*	*0·003396*	*0·238*
15	0·01464	5·61	*31*	*0·003081*	*0·088*

Diese Tabelle schliesst an die Beobachtungen innerhalb der Fehlergrenzen an, wie man aus den graphischen Darstellungen auf der folgenden Seite ersieht. Die Kurven der Volumkontraktion und der Quellungswärme sind nach dieser Tabelle gezeichnet. Die Bestimmungen sind in Punkten aufgetragen, die, damit sie besser hervortreten, umkreist sind.

Die Dampfspannung der Stärke.

G. Kirchhoff hat in seiner bekannten Abhandlung[1]) „über einen Satz der mechanischen Wärmetheorie und einige Anwendungen desselben" für die Vereinigung von Salz mit Wasser eine Gleichung entwickelt, die gestattet, aus der Vereinigungswärme die Dampfspannung zu bestimmen. Diese Gleichung, welche allgemein für die Vereinigung eines Körpers mit Wasser gültig ist, können wir zur Bestimmung der Dampfspannung der Stärke benutzen. In einer Anwendung, die Kirchhoff von jener Gleichung zur Berechnung der Dampfspannung der Schwefelsäure gemacht hat[1]), giebt er ihr folgende Form:

$$\frac{\partial}{\partial t} \log \frac{\mu}{\pi_1} = \frac{k}{R} \frac{1}{(a+t)^2} \frac{\partial Q}{\partial m}. \tag{15}$$

In dieser Gleichung bedeutet μ die Dampfspannung des Gemisches, π_1 die Dampfspannung des reinen Wassers bei der absoluten Temperatur $a+t$, m die Wassermenge, welche mit der Gewichtseinheit des

[1]) Pogg. Ann. **103** (1858).

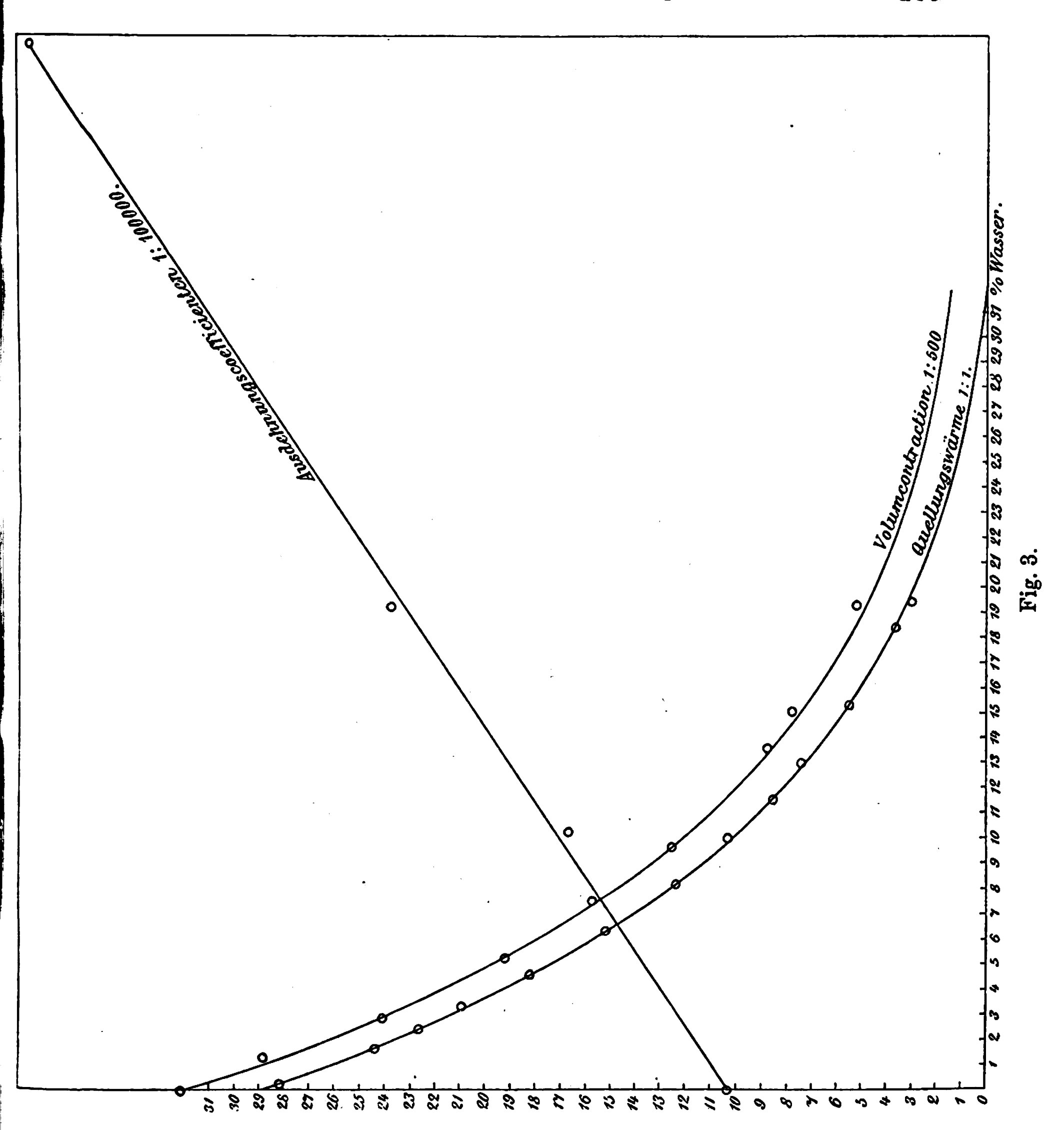


Fig. 3.

Körpers vereinigt, die Wärmemenge Q liefert und $\frac{k}{R}$ eine Konstante $= 9{\cdot}001$.

Um Anschluss an die von mir angewandte Bezeichnungsweise zu gewinnen, bemerke ich zunächst, dass ich die von Kirchhoff bezeichneten Grössen

$$m = \frac{w}{100}$$

$$Q = 28{\cdot}78 - r$$
$$a + t = T$$

gesetzt habe. Die Kirchhoffsche Formel lautet deshalb in der bisher angewandten Bezeichnungsweise und unter Beibehaltung der noch nicht gebrauchten Grössen:

$$\frac{\partial}{\partial T} \log \frac{\mu}{\pi_1} = -\frac{k}{R} \frac{1}{T^2} \cdot \frac{\partial r}{\partial w} 100. \tag{16}$$

Wenn, wie es geschehen, die Quellungswärme r bei konstanter Temperatur und konstantem Druck bestimmt wird, so ist sie nur noch vom Wassergehalt, bezw. von der dadurch bedingten Volumzusammenziehung abhängig. In der Gleichung (13)

$$r = 273\,(\sigma' - \sigma)\,1{\cdot}75 - 0{\cdot}00507$$

können wir deshalb r als Funktion von der Volumkontraktion betrachten und nach dieser differentiieren. Dann erhalten wir

$$\partial r = 1{\cdot}75.273.\partial\,(\sigma' - \sigma).$$

Ferner können wir die Gleichung (14), die die Abhängigkeit der Volumkontraktion vom Wassergehalt angiebt, differentiieren. Dabei ist zu bedenken, dass dieselbe für Briggssche Logarithmen gilt. Wir erhalten durch die Differentiation:

$$\partial w = -\frac{\partial\,(\sigma' - \sigma)}{\frac{0{\cdot}0423}{0{\cdot}4343}(\sigma' - \sigma)}.$$

Indem wir nun die vorige Gleichung durch die letzte dividieren, erhalten wir

$$\frac{\partial r}{\partial w} = -1{\cdot}75.273.\frac{0{\cdot}0423}{0{\cdot}4343}(\sigma' - \sigma)$$
$$= -46{\cdot}52\,(\sigma' - \sigma).$$

Wenn wir diesen Wert für $\frac{\partial r}{\partial w}$ in Gleichung (16) einsetzen und der Konstanten $\frac{k}{R}$ gleichzeitig ihren Wert $= 9{\cdot}001$ beilegen, so entsteht

$$\frac{\partial}{\partial T} \lg \frac{\mu}{\pi_1} = \frac{41870\,(\sigma' - \sigma)}{T^2}.$$

Nehmen wir statt des natürlichen Logarithmus lg den Briggsschen log, so lautet die Gleichung:

$$\frac{\partial}{\partial T} \log \frac{\mu}{\pi_1} = \frac{0{\cdot}4343.41870\,(\sigma' - \sigma)}{T^2}$$

und indem wir integrieren, erhalten wir:

$$\log \frac{\mu}{\pi_1} = C - \frac{18190\,(\sigma' - \sigma)}{T}. \tag{17}$$



Mit Hilfe dieser Gleichung können wir die Dampfspannung berechnen, wenn wir noch die Konstante C bestimmen. Zu dem Ende bedenken wir, dass die Gleichung

$$\log \frac{\mu}{\pi_1} = C - \frac{18190(\sigma' - \sigma)}{T}$$

den Wert von $\log \frac{\mu}{\pi_1}$ so lange giebt, als die Dampfspannung eine Funktion der Wärmeentwicklung ist. In dem Moment, wo die Wärmeentwicklung null wird, muss die Gleichung den Wert von C geben[1]). Nun aber wird nach Gleichung (13) $r = 0$, wenn $(\sigma' - \sigma) = 0{\cdot}002897$ wird (bei einer Temperatur von 273°, für welche Temperatur 0·002897 bestimmt ist). Setzen wir also die angegebenen Grössen ein, so erhalten wir

$$\log \frac{\mu}{\pi_1} = -\frac{18190.0{\cdot}002897}{273} = -0{\cdot}00193 = C.$$

Wird dieser Wert von C in die Gleichung (17) eingesetzt, so erhalten wir:

$$\log \frac{\mu}{\pi_1} = -0{\cdot}00193 - \frac{18190(\sigma' - \sigma)}{T}. \tag{18}$$

Mit Benutzung der bekannten Werte von π_1 und $(\sigma' - \sigma)$ lässt sich aus dieser Gleichung die Dampfspannung μ der Stärke für alle Temperaturen zwischen null Grad und der Verkleisterungstemperatur berechnen.

Die erhaltenen Resultate sind so lange innerhalb der Beobachtungsfehler genau, als der gesättigte Wasserdampf dem Mariotteschen Gesetz folgt, weil diese Voraussetzung der Entwicklung der Kirchhoffschen Gleichung zu Grunde liegt.

Ich will zunächst die Dampfspannung der Stärke berechnen bei 0° und dem Wassergehalt 0. Es liegt auf der Hand, dass dieselbe nahezu null sein muss.

Beim Wassergehalt 0 ist die Volumkontraktion $(\sigma' - \sigma) = 0{\cdot}06310$ und daher ergiebt sich

$$\log \frac{\mu}{\pi_1} = 0{\cdot}98907 - 9.$$

---

[1]) Die Kirchhoffsche Gleichung giebt den Wert von $\log \frac{\mu}{\pi_1}$ für alle Werte von $\frac{\partial Q}{\partial m}$, also auch für den Wert $\frac{\partial Q}{\partial m} = 0$. Für diesen Wert aber verschwindet das von T abhängige Glied und es bleibt nur die Konstante C.

Setzt man nach **Regnault** die Spannung des Wasserdampfes bei 0° $\pi_1 = 4{\cdot}6$ mm, so ist

$$\log \mu = 0{\cdot}65187 - 8$$
$$\mu = 0{\cdot}00000004486 \text{ mm.}$$

Man könnte fragen, ob dieser Wert nicht zu klein ist, da doch die Stärke, die in dieser Untersuchung mit dem Wassergehalt 0 % charakterisiert ist, thatsächlich nur ihre Dampfspannung mit derjenigen einer Schwefelsäure von 1·8366 spez. Gewicht ausgeglichen hatte. Eine solche Schwefelsäure enthält 94·0 % SO_4H_2. Eine andere, welche nur 84·48 % SO_4H_2 enthält, zeigt bei 8·48° bereits eine Dampfspannung von nur 0·02 mm nach Berechnungen von Kirchhoff, oder von 0·11 mm nach Messungen von Regnault. Ob die Dampfspannung der Schwefelsäure bei einer Zunahme der Konzentration um ca. 10 % bis auf jenen kleinen Wert herabzusinken vermag, entzieht sich der Schätzung, muss aber nach den vorstehenden Messungen zutreffen.

Wenn der Wassergehalt der Stärke bis auf 31·63 % ansteigt, ist die Volumkontraktion $(\sigma' - \sigma) = 0{\cdot}002897$. Setzen wir diesen Wert in die Gleichung (18) und nehmen die Temperatur zu 0° (= 273), so erhalten wir

$$\log \frac{\mu}{\pi_1} = 0{\cdot}99614 - 1,$$

und wieder unter Benutzung des Regnaultschen Wertes $\pi_1 = 4{\cdot}6$:

$$\log \mu = 0{\cdot}65890$$
$$\mu = 4{\cdot}5594 \text{ mm.}$$

Dieser Wert hat nichts auffallendes, sondern muss als durchaus wahrscheinlich bezeichnet werden.

Für eine lufttrockne Stärke mit 20 % Wasser ergiebt sich bei 0° unter gleichen Voraussetzungen:

$$\mu = 1{\cdot}153 \text{ mm.}$$

Über das Molekulargewicht der gequollenen Stärke.

Durch Arbeiten von Guldberg, Raoult, van't Hoff und Planck ist bekannt, dass zwischen dem Molekulargewicht und der Dampfspannungserniedrigung, welche ein nicht flüchtiger Körper auf ein Lösungsmittel ausübt, eine Beziehung besteht, die Beckmann[1]), der auch die Litteratur über diesen Gegenstand zusammenstellt, folgendermassen ausspricht: „Bei gleicher, aber beliebiger Temperatur verhält sich die Ver-

[1]) Diese Zeitschr. 4, 533.



minderung des Dampfdruckes, $f-f'$, zum Dampfdruck des Lösungsmittels, f, wie die Anzahl der Moleküle des gelösten Körpers, n, zur gesamten Anzahl der Molkeküle, $n+N$: $f-f':f=n:n+N$."

Nun ist mir aus dem Studium der Planckschen Arbeiten[1]) bekannt, dass die Anwendung dieser Gesetzmässigkeit nur an die Bedingung geknüpft ist, dass $f-f'$ bereits von der Temperatur unabhängig geworden ist.

Wir haben gesehen, dass wenn die Stärke 31,63 % Wasser enthält, $\frac{\mu}{\pi_1}$ von der Temperatur unabhängig ist und dass ihre Dampfspannung dann bei $0^0 = 4{,}5594$ mm, also die Dampfspannungserniedrigung 0,0406 mm beträgt. Bedeutet g die Gewichtsmenge Stärke und m ihr Molekulargewicht, G die Gewichtsmenge Wasser, welche die Stärke enthält, und M sein Molekulargewicht, so besteht nach Obigem die Proportion

$$f-f':f=\frac{g}{m}:\frac{g}{m}+\frac{G}{M}.$$

Nach unseren Bestimmungen und anderen bekannten Daten aber ist.

$$f-f' = 0{,}0406$$
$$f = 4{,}6$$
$$g = 68{,}37\ \%$$
$$G = 31{,}63\ „$$
$$M = 18$$

Werden diese Zahlen in die Proportion eingesetzt, und wird dieselbe dann nach m aufgelöst, so ergiebt sich

$$m = 4370.$$

Wenn diese Zahl richtig ist, muss sie ein ganzes Vielfaches von 162 sein, weil sich aus $C_6H_{10}O_5$ dieses Molekulargewicht berechnet.

$$27 \times 162 \text{ sind } 4374.$$

Die Übereinstimmung ist grösser als zu erwarten war.

Die Formel der Stärke ist deshalb (wenigstens für die gequollene Substanz) $C_{162}H_{270}O_{135}$ zu schreiben.

Die hier angewandte Methode der Molekulargewichtsbestimmung lässt sich mit Aussicht auf sicheren Erfolg auch auf andere quellbare Körper: Leimstoffe etc. anwenden.

---

[1]) Ann. d. Physik und Chemie (N. F.) **30**, 562; **32**, 462 und **34**, 139.

Über den Ausdehnungskoëffizienten der Stärke als Funktion vom Wassergehalt.

Bei der Bestimmung des spezifischen Volumens der Stärke habe ich S. 202 darauf hingewiesen, dass das Pyknometer, nachdem der Temperaturausgleich bei 0° stattgefunden hat, direkt zur Bestimmung des Ausdehnungskoëffizienten der Stärke gebraucht werden kann. Es wurde der mittlere Ausdehnungskoëffizient zwischen 0° und 20° gemessen. Deshalb musste das Pyknometer auf 20° erwärmt werden. Wegen des langsamen Temperaturausgleiches in der abgesetzten Stärke bedurfte ich eines Thermostaten, der innerhalb eines halben Tages die Temperatur bis auf ca. 0·03° konstant zu erhalten vermochte. Dies leistete in vollem Umfang ein ca. 100 Liter Wasser enthaltendes Gefäss, das mit einer wollenen Decke isoliert war, ein durch einen Motor angetriebenes Rührwerk besass, welches die Wassermasse in fortwährender Bewegung hielt und ausserdem mit einem Thermoregulator versehen war. Letzterer regulierte in bekannter Weise den Gaszufluss zu einem kleinen Brenner, der die abgeleitete Wärme ersetzte.

Wenn das Pyknometer eingestellt war, wurde es gewogen. Aus der Gewichtsdifferenz bei 0 und 20° erfährt man die Menge des ausgetretenen Petroleumäthers, die durch g bezeichnet werden soll, dem Gewichte nach.

Der Ausdehnungskoëffizient bezieht sich auf die Volumeinheit. Da das spezifische Volumen der Stärke mit dem Wassergehalt wechselt, so wurde die Ausdehnung auf die trockene Stärke bezogen und folgende leicht zu übersehende Formel zur Berechnung benutzt.

Es bedeutet:

g die durch Ausdehnung der Stärke (incl. Wasser) und des Petroleumäthers beim Erwärmen von 0 auf 20° ausgetretene Menge Petroleumäthers in Gramm,

p die zum Auffüllen des Pyknometers benutzte Petroleumäthermenge in Gramm,

0·02371 eine Konstante, die angiebt, um wieviel 1 g Petroleumäther sich beim Erwärmen von 0 auf 20° ausdehnt, wenn die Ausdehnung in Grammen des Petroleumäthers ausgedrückt wird,

c die Volumzunahme des Pyknometers beim Erwärmen von 0 auf 20°, ausgedrückt in Grammen des Petroleumäthers,

1,425 specifisches Volumen des Petroleumäthers bei 20°,

d angewandte trockne Stärke,

0·6717 spezifisches Volumen der trocknen Stärke,

20° Temperaturintervall, für welches die Ausdehnung gemessen wurde, y den mittleren Ausdehnungskoëffizienten der Stärke zwischen 0 — 20°.

Nach diesen Festsetzungen ist

$$y = \frac{(g - 0{,}02371 \cdot p + c)\, 1{\cdot}425}{20 \cdot d \cdot 0{\cdot}6717}.$$

Man wird leicht übersehen, wie sich die einzelnen Konstanten mit den vorhandenen Hilfsmitteln bestimmen lassen. In betreff der Grösse c will ich nur erwähnen, dass sie bestimmt wurde einmal, indem der Ausdehnungskoëffizient des Wassers nach Rosetti bekannt angenommen wurde, und das andere Mal, indem der Ausdehnungskoëffizient des Jenaer Glases, aus dem das Pyknometer bestand, bekannt angenommen wurde. Beide Grössen stimmten unter einander hinlänglich überein, doch wurde die Ermittelung mittels des Ausdehnungskoëffizienten des Wassers zum Berechnen benutzt.

Nach der vorstehenden Formel ist der Ausdehnungskoëffizient der Stärke bestimmt bei einem Wassergehalt von

$$
\begin{aligned}
0\,\% &= y_0 &&= 0{\cdot}0001037 \\
10{\cdot}23\ \text{„} &= y_{10.23} &&= 0{\cdot}0001670 \\
19{\cdot}19\ \text{„} &= y_{19.19} &&= \begin{cases} \text{a. } 0{\cdot}0002356 \\ \text{b. } 0{\cdot}0002403 \end{cases}
\end{aligned}
$$

Für die lufttrockne Stärke ist die Bestimmung doppelt gemacht.

Ferner habe ich noch den Ausdehnungskoëffizienten der Stärke unter Wasser ermittelt. Hier hat man eine Schwierigkeit. Denn wenn man auch eine Stärke von bekanntem Wassergehalt in das Pyknometer bringt, so nimmt sie beim Auffüllen des Pyknometers mit Wasser von letzterem soviel auf, bis sie gesättigt ist. Nach der Art der Berechnung der vorstehenden Bestimmungen unter Petroleumäther muss die Ausdehnung des Wassers in der Stärke mit zur Ausdehnung der Stärke addiert werden und deshalb muss die Wassermenge, welche die Stärke enthält, wenn sie gesättigt ist, ermittelt werden.

Wenn die Quellungswärme null wird, beträgt der Wassergehalt 31·63 %. Aber die Dampfspannung ist dann noch nicht null. Wenn die Dampfspannung auch null wird, dann kann die Stärke kein Wasser mehr aufnehmen. Ich habe deshalb versucht, so lange gesättigten Wasserdampf von null Grad auf die Stärke einwirken zu lassen, bis sie ihr Gewicht nicht mehr ändert. Dabei habe ich das Eiskalorimeter als Thermostaten benutzt. Bringt man ein kleines Wägeglas mit einigen Gramm lufttrockner Stärke in das Kalorimeter und sorgt gleichzeitig dafür, dass sich noch etwas Wasser im Kalorimeter befindet, so nimmt

die Stärke zwar permanent, aber sehr langsam an Gewicht zu. Bis der Ausgleich vollständig wird, würde es Monate dauern. Deshalb habe ich das Kalorimeter mit einem gut schliessenden Gummistopfen, der mit abgekürztem Manometer versehen war, verschlossen und evakuiert, um das Wassergas zu konzentrieren. Diese Operation hat keine Schwierigkeiten, wenn man das Kalorimeter wiederholt mit einer grossen evakuierten Glocke verbindet.

Der Schluss erwies sich als exakt. Nach 20 Tagen liess ich durch ein Kapillarrohr Luft einströmen und bestimmte das Gewicht der Stärke. Dann brachte ich die Stärke in das Kalorimeter zurück und evakuierte aufs neue. Nach abermals vier Tagen öffnete ich das Kalorimeter auf die gleiche Weise. Das Gewicht der Stärke war konstant geblieben. Jetzt brachte ich die Stärke über Schwefelsäure und trocknete sie völlig aus.

Auf 100 Teile trockne Stärke kamen 41,5 Teile Wasser.

Wir dürfen annehmen, dass die Stärke bei null Grad unter Wasser gebracht, auch nicht mehr Wasser aufnimmt und können den Ausdehnungskoëffizienten der mit Wasser gesättigten Stärke unter Wasser bestimmen.

Man zieht einfach von der Ausdehnung, die die im Pyknometer eingeschlossene Masse erfährt, die Ausdehnung des Wassers ab, dividiert den Rest durch die angewandte Menge trockner Stärke, multipliziert mit ihrem spezifischen Volumen 0·6717 und dem Temperaturintervall 20°. Zu dem erhaltenen Ausdehnungskoëffizienten addiert man die Ausdehnung zwischen 0—20° von 0·415 g Wasser dividiert durch 20. Die Bestimmung ergab $y_{41.5} = 0{\cdot}0003833$.

Trägt man die vier Bestimmungen von y in rechtwinklige Koordinaten ein, indem man den Wassergehalt w als Abscisse und y_w als Ordinate betrachtet (letztere mit 100000 multipliziert), so liegen alle vier Bestimmungen in einer geraden Linie (innerhalb der Beobachtungsfehler, mit welchen bei so schwierigen Bestimmungen zu rechnen ist). Man sehe die Tafel auf Seite 209.

Der Ausdehnungskoëffizient der Stärke ist also geradlinig vom Wassergehalt abhängig. Bedeutet y_w den mittleren Ausdehnungskoëffizienten beim Wassergehalt w, so ist

$$y_w = 0{\cdot}0001037 + w \cdot 0{\cdot}000009183. \qquad (19)$$

Diese Gleichung giebt den mittleren Ausdehnungskoëffizienten der Stärke zwischen 0 und 20° bei jedem beliebigen Wassergehalt w zwischen 0 und 41·5. Dabei ist w in $^0/_0$ auf 100 ausgedrückt.

Wenn also z. B. Stärke auf 100 Teilen Trockensubstanz 20 Teile Wasser enthält, so ist die Ausdehnung eines ccm der Trockensubstanz



mit dem zugehörigen Wasser für einen Grad

$$y_w = 0{\cdot}0001955.$$

Diese Ausdrucksweise der Ausdehnungskoëffizienten rechtfertigt sich dadurch, dass ihre Abhängigkeit vom Wassergehalt durch die einfachste Funktion, d. h. durch Proportionalität ausgedrückt wird.

Inwieweit die Formel die Bestimmungen wiedergiebt, zeigt die graphische Darstellung auf Seite 209.

Über den Druck, mit welchem die Stärkemoleküle das Wasser anziehen.

In der Gleichung (12) haben wir das Glied $\frac{\partial p}{\partial m} \cdot \frac{\partial v}{\partial T}$ zunächst summarisch bestimmt, indem wir es bei Berechnung der Gleichung (13) mit y bezeichneten und dafür den Wert —0.00507 erhielten. Deshalb können wir auf Grund unserer vorangegangenen Bestimmungen schreiben:

$$\frac{\partial p}{\partial m} \cdot \frac{\partial v}{\partial T} = -0.00507. \qquad (20)$$

Bedenken wir nun, dass $\frac{\partial v}{\partial T}$ die Volumzunahme bedeutet, die der quellende Körper infolge einer Temperaturerhöhung um einen Grad erfährt und $\frac{\partial p}{\partial m}$ die Druckveränderung, die sich ausbildet, wenn die Stärkemenge m vollständig aufquillt, so erhellt, dass der Druck nach Gleichung (20) bestimmbar ist, denn die Volumveränderung können wir mittels des Ausdehnungskoëffizienten berechnen. Der Ausdehnungskoëffizient ändert sich nun je nach dem Wassergehalt der Stärke. Setzten wir $\frac{\partial v}{\partial T}$ gleich dem Ausdehnungskoëffizienten der trocknen Stärke, so erhalten wir den Druck, den getrocknete Stärke, wenn sie mit Wasser zusammengebracht wird, im Maximum zu entwickeln vermag. Setzen wir aber $\frac{\partial v}{\partial T}$ gleich dem Ausdehnungskoëffizienten der gequollenen Stärke, so erhalten wir den mittleren Druck, unter dem das Wasser in der gequollenen Stärke steht.

Beim Einsetzen der Grössen haben wir zu beachten, dass —0.00507 in kalorischem Mass ausgedrückt ist und dass wir deshalb mit 42400 zu multiplizieren haben.

Es ergiebt sich für den mittleren Druck, unter dem das Wasser in der vollkommen gequollenen Stärke steht



$$\frac{\partial p}{\partial m} = -\frac{0.00507 \cdot 42400}{0.0003833} \text{ g pr. qcm} = -561 \text{ kg pr. qcm.}$$

Der höchste Druck, mit dem die von uns als trocken bezeichnete Stärke das Wasser anzieht, beträgt

$$\frac{\partial p}{\partial m} = -\frac{0.00508 \cdot 42400}{0.0001037} \text{ g pr. qcm} = -2073 \text{ kg pr. qcm.}$$

Dabei bedeutet das negative Vorzeichen, dass die Druckrichtung eine anziehende ist.

Ueber die Esterbildung einfach substituierter Benzoësäuren.

Von

Victor Meyer.

Wie ich schon früher aus meinen Versuchen über die di-orthosubstituierten Benzoësäuren gefolgert habe, ist zu erwarten, dass sich im allgemeinen die in Orthostellung monosubstituierten Benzoësäuren viel langsamer esterifizieren lassen, als ihre Isomeren und dass deren Ester sich entsprechend langsamer verseifen.

Ich habe schon vor mehreren Jahren einige wenige Versuche veröffentlicht, welche dies in befriedigender Weise bestätigen.

Die Frage bedurfte aber einer sehr gründlichen und genauen Untersuchung, welche auf meinen Wunsch Herr Kellas übernommen und mit grosser Sorgfalt durchgeführt hat. Er untersuchte unter verschiedenen Bedingungen die Esterbildung der Benzoësäuren, der

Ortho-
Meta- } Methyl-, Chlor-, Brom-, Jod-, Nitro-Benzoësäuren
Para-

in Bezug auf die Geschwindigkeit der Reaktion sowie die Verseifungsgeschwindigkeit der gebildeten Ester.

Als ein allgemein gültiges Ergebnis bestätigte sich, dass die orthosubstituierten Säuren sehr viel langsamer esterifiziert werden, als ihre Isomeren. Es ergab sich ferner, dass, wenigstens unter gewissen Bedingungen, häufig die Meta- und Para-Säuren nahezu dieselben Geschwindigkeiten aufweisen.

Einen unzweifelhaften Einfluss auf die Geschwindigkeit der Esterbildung hat ohne Zweifel die Molekulargrösse der Säuren. Man findet z. B., dass von drei halogensubstituierten Benzoësäuren die chlorhaltige Säure am schnellsten, die jodhaltige am langsamsten esterifiziert wird. Diese Regelmässigkeit bezieht sich aber nur auf Säuren mit analogen Substituenten, und die Nitrogruppe z. B. ordnet sich mit ihrem Molekulargewichte 46 keineswegs zwischen Chlor (35·5) und Brom (80).

Ich möchte aus dem sehr umfangreichen Versuchsmaterial vorläufig keine weiteren Schlussfolgerungen ziehen; man kann hierin auf diesem Gebiete gar nicht vorsichtig genug sein. Im ganzen aber glaube ich sagen zu können, dass die Annahmen, zu welchen ich durch meine rein chemischen-, bezw. stereochemischen Arbeiten geführt worden war, sich durch die Ergebnisse der Messungen bestätigt haben.

Die Untersuchung von Kellas ist von mir veranlasst worden, bevor Heinrich Goldschmidt in das hiesige Universitätslaboratorium übergesiedelt war, welcher zur Anstellung derartiger Untersuchungen in besonderem Masse berufen ist.

Derselbe setzt seine schon früher in dieser Richtung begonnenen Arbeiten in Gemeinschaft mit einer Anzahl von Schülern fort und ich hoffe, dass das Gebiet, einschliesslich desjenigen der Bildung und Verseifung von Amiden und ähnlichen Körpern, in ausgiebigem Masse erweitert werden wird.

In der nachfolgenden Abhandlung sind die Arbeiten des Herrn Kellas, wie er sie in seiner Dissertation niedergelegt hat, in zusammenfassender Weise mitgeteilt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.



Ueber die Esterifizierungsgeschwindigkeit der monosubstituierten Benzoësäuren und die Verseifungsgeschwindigkeit ihrer Ester.

Von

Dr. A. M. Kellas aus Aberdeen.

(Mit 12 Figuren im Text.)

Einleitung.

Die von Victor Meyer über die Esterifizierungsgeschwindigkeit zahlreicher Säuren der aromatischen Reihe angestellten Untersuchungen liessen erwarten, dass die genaue Bestimmung der Geschwindigkeit der Esterbildung bei den ortho-, meta- und paramonosubstituierten Benzoësäuren Resultate liefern würde, welche für die stereochemische Theorie von Wert sein dürften.

In Übereinstimmung mit seinem Gesetz über die Esterifizierungsgeschwindigkeit der Ortho-Säuren hatte V. Meyer[1]) bereits im Verlauf seiner oben erwähnten Untersuchungen konstatiert, dass *o*-Toluylsäure, *o*-Nitrobenzoësäure und *o*-Brombenzoësäure viel langsamer in ihre Ester übergeführt werden, als die entsprechenden Meta- und Para-Säuren.

Bestätigt wurde dieses Gesetz durch eine Arbeit Emil Petersens[2]) über die Bildungsgeschwindigkeit von Methylestern der drei Toluylsäuren bei 100°. Eine interessante Untersuchung von Heinrich Goldschmidt[3]), deren Veröffentlichung in den Beginn der vorliegenden Arbeit fällt, ergiebt dieselbe Gesetzmässigkeit in der Veresterungsgeschwindigkeit der drei Toluylsäuren, Nitro- und Brombenzoësäuren.

Die im Nachstehenden beschriebenen Versuche, die in ihrer Ausdehnung über die beiden zuletzt genannten Arbeiten hinausgehen, bezwecken Auskunft zu geben

1. darüber, ob eine Allgemeinregel für die Esterifizierungsgeschwindigkeit der *o*-, *m*- und *p*-Säuren gefunden werden kann,

---

[1]) Ber. 28, 1265.
[2]) Diese Zeitschr. 16, 385.
[3]) Ber. 28, 3218.

2. über den Einfluss der Temperatur,

3. über den Einfluss des substituierenden Atoms oder der Atomgruppe auf die Esterifizierungsgeschwindigkeit.

In den Bereich der Untersuchung wurden gezogen hauptsächlich die Ortho-, Meta- und Para-Toluylsäuren und die Ortho-, Meta- und Para-Nitro-, Chlor-, Brom- und Jodbenzoësäuren, in geringerem Masse die Ortho-, Meta- und Para-Oxybenzoësäuren.

Experimenteller Teil.

Darstellung und Reinigung der Säuren.

Die Toluylsäuren und die Nitro- und Brombenzoësäuren wurden von Kahlbaum oder Schuchardt bezogen, die Chlor- und Jodbenzoësäuren nach der Sandmeyerschen Reaktion aus den entsprechenden Amidobenzoësäuren dargestellt. Die *p*-Chlorbenzoësäure konnte mit Vorteil auch aus *p*-Toluidin durch Überführung in *p*-Chlortoluol und nachherige Oxydation gewonnen werden.

Sämtliche Säuren wurden vor ihrer Verwendung durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Wasser oder verdünntem Alkohol oder auch durch Sublimation gereinigt. Bei den Meta- und Para-Jodbenzoësäuren musste das letztere Reinigungsverfahren in Anwendung kommen; die *m*-Jodbenzoësäure war auf andere Weise überhaupt nicht ganz rein zu erhalten.

Das so vorbereitete Ausgangsmaterial zeigte nachstehend aufgeführte Schmelzpunkte:

Säure		Schmelzpunkt gefunden	Schmelzpunkt angegeben
Benzoësäure		121·5° C.	121·5° C.
Toluylsäure	*o*-	103·5—104° C.	102°
	m-	108 —109°	110°
	p-	178 —178·5°	178°
Chlorbenzoësäure	*o*-	139·5—140°	137°
	m-	154 —155°	152°
	p-	236 —237°	236—237°
Brombenzoësäure	*o*-	148°	150°
	m-	155°	153°
	p-	251°	251°
Jodbenzoësäure	*o*-	162°	162°
	m-	185—186°	186—187°
	p-	265 —266°	266°
Nitrobenzoësäure	*o*-	144°	147°
	m-	140 —141°	141°
	p-	237·5°	238°

Säure		Schmelzpunkt gefunden	Schmelzpunkt angegeben
Oxybenzoësäure	*o*-	155° C.	155—156° C.
	m-	188°	200°
	p-	210—211°	210°

Zu der auffallend grossen Differenz der beiden Schmelzpunkte bei der *o*-Nitrobenzoësäure muss bemerkt werden, dass das Produkt schön krystallinisch war und der Schmelzpunkt durch Umkrystallisation nicht erhöht wurde.

Die angegebenen Zahlen sind die Durchschnittsresultate aus drei Bestimmungen; das benutzte Thermometer war bis zu 200° mit einem Normalthermometer verglichen worden.

Die bei den späteren Versuchen zur Vergleichung verwendete Benzoësäure wurde aus reinstem Benzaldehyd dargestellt, da die gewöhnliche Benzoësäure eine kleine Menge Chlorbenzoësäure enthielt — vermutlich ortho — welche die Esterifizierungsgeschwindigkeit etwas zu verzögern schien. Die so gewonnene Benzoësäure war jedoch auch nicht absolut chlorfrei.

Die Arbeitsmethode war folgende: Eine gewogene Menge der betreffenden Säure wurde in einen kleinen, etwa 100 ccm fassenden Erlenmeyerkolben gegeben, dieser vermittelst eines einfach durchbohrten Korkes, der ein Stück enges Glasrohr trug[1]), verschlossen und alsdann in einen Thermostaten gebracht, dessen Temperatur bei Anwendung eines Quecksilberregulators nicht mehr als etwa $^1/_5$—$^1/_2$° variierte. Das Umrühren wurde durch schräg angebrachte Zinkflügel ausgeführt, die an einem nahe dem Boden des Bades befindlichen Korke befestigt waren und vermittelst einer, an derselben Achse angebrachten Windmühle in Bewegung gesetzt wurden. Letztere trieb ein Strom heisse, von einer Gasflamme ausgehende Luft nach der Weise des gewöhnlichen Ostwaldschen Apparates. Der Kolben wurde durch ein schweres Stück Blei in eine feste Lage gebracht, die sich nicht änderte, selbst wenn der Kolben leer und bis zum Halse in Wasser eingetaucht war. Weiter wurde eine abgewogene Menge Methylalkohol und Salzsäure so lange in einem zweiten, ähnlich regulierten kleineren Thermostat erhitzt, bis sie die erforderliche Temperatur erreicht hatte, alsdann sofort zu der abgewogenen Menge Säure hinzugefügt und letztere durch Schütteln und Rotieren des Kolbens in Lösung gebracht. Das Hinzufügen des

[1]) Versuche in völlig geschlossenen Kolben ausgeführt, lieferten keine besseren Resultate.

Alkohols und die gründliche Vermischung desselben mit der Säure nahm eine Minute in Anspruch.

Nach Ablauf der für den jeweiligen Versuch bestimmten Zeit wurde der Kolben aus dem Thermostaten genommen, das Reaktionsprodukt in eine bestimmte Menge kalten Wassers gegossen, der Kolben zweimal mit kaltem Wasser ausgespült und das Waschwasser zur übrigen Wassermenge hinzugefügt. Die Menge der vorhandenen Salzsäure und der nicht esterifizierten Säure konnte durch Titrieren mit einer Normalnatronlösung bestimmt und auf diese Weise die Menge der in Ester verwandelten Säure direkt berechnet werden.

Einige Vorversuche wurden bei der Siedetemperatur des Methylalkohols (66°) angestellt, wobei das Glasrohr in dem Kork des Erlenmeyerkölbchens durch einen Rückflusskühler ersetzt war. Die als Chlormethyl verlorengehende Salzsäuremenge ist immerhin so bedeutend, dass eine genaue Übereinstimmung der Resultate zweier gleichzeitig neben einander verlaufenen Versuche nicht möglich ist. Es ist dennoch ohne weiteres ersichtlich, dass die Ortho-Säuren bedeutend langsamer esterifiziert wurden als die entsprechenden Meta- und Para-Verbindungen; andererseits zeigten die Meta- und Para-Säuren untereinander nur geringe Unterschiede in der Veresterungsgeschwindigkeit.

Vor der Zusammenstellung der Resultate einiger Vorversuche möchte ich über Schwierigkeiten kurz berichten, die sich bei der Ausführung der massanalytischen Bestimmungen zeigten. Zum Teil erschwerte ein geringer Kohlensäuregehalt der Normalnatronlösung und des zur Aufnahme der fertigen Reaktionsflüssigkeit bestimmten Wassers die Erkennung der Endreaktion durch Phenolphtaleïn; zum Teil verzögerten einige, in Wasser schwerlösliche Meta- und Para-Säuren ihre titrimetrische Bestimmung dadurch, dass sie einmal in fester Form ausgeschieden, äusserst langsam in Reaktion traten.

Diese Übelstände wurden auf folgende Weise gehoben: Der Sodagehalt des Ätznatrons liess sich unschädlich machen durch Zusatz von Chlorbaryum in geringem Überschuss; die vom ausgeschiedenen Baryumkarbonat abfiltrierte Flüssigkeit wurde vor erneuerter Kohlensäureaufnahme sorgfältig geschützt. In einer für sämtliche Versuche ausreichenden Menge Wassers wurde die vorhandene Kohlensäure durch einen Zusatz von Ätznatron gebunden, so dass Phenolphtaleïn eine ganz schwach rosa Färbung hervorrief.

Ein kleiner Zusatz reinen, von jeder Spur schwefliger Säure befreiten Äthers zu der durch Wasser ausgefällten Säure erleichterte das Titrieren derselben derart, dass Bestimmungen, welche sonst in einer



Stunde nicht beendet wären, auf diese Weise nur wenige Minuten beanspruchten.

Es folgen nunmehr die Resultate einiger Vorversuche:

1. Chlorbenzoësäuren.

Versuch Nr. 1. Ein Gramm Säure wurde in 50 g 3% Salzsäure enthaltendem Methylalkohol aufgelöst und eine Stunde lang bei 40° der Esterifizierung überlassen.

Resultate:

Ortho-Chlorbenzoësäure	gab		35·7%	Ester,
Meta-	„	„	55·2	„
Para-	„	„	53·1	„
Benzoësäure	„	„	67·4	„

Für Brom- und Jodbenzoësäuren wurden ähnliche Resultate unter fast gleichen Bedingungen erzielt.

Versuch Nr. 2. Ein Gramm Säure wurde in 50 g 3% Salzsäure enthaltendem Äthylalkohol aufgelöst und zwei Stunden lang bei 40° esterifizieren gelassen.

Resultate:

Ortho-Chlorbenzoësäure	lieferte		15·4%	Ester,
Meta-	„	„	26·5	„
Para-	„	„	22·3	„

2. Brombenzoësäuren.

Versuch Nr. 1. Ein Gramm Säure wurde in 50 g 3% Salzsäure enthaltendem Alkohol[1]) aufgelöst und eine Stunde lang bei 40° esterifizieren gelassen.

Resultate:

Ortho-Brombenzoësäure	lieferte		7·0%	Ester,
Meta-	„	„	18·4	„
Para-	„	„	17·2	„

Versuch Nr. 2. Wie Versuch Nr. 1. Zeit: zwei Stunden. Temperatur: 30°.

Resultate:

Ortho-Brombenzoësäure	gab		7·8%	Ester,
Meta-	„	„	25·2	„
Para-	„	„	23·1	„

[1]) 99½% sogen. absoluter Äthylalkohol.

3. Jodbenzoësäuren.

Ein Gramm Säure wurde in 50 g, 3·5 % Salzsäure enthaltendem Alkohol[1]) aufgelöst und eine Stunde lang bei einer Temperatur von 40° C. esterifizieren gelassen.

Resultate:

Ortho-Jodbenzoësäure gab	9·3 %	Ester,
Meta- „ „	28·3	„
Para- „ „	26·8	„

4. Nitrobenzoësäuren.

Eine Anzahl sorgfältig ausgeführter Versuche ergab den höchsten Esterifizierungswert bald für Meta, bald für Para mit einer Schwankung von einem Bruchteil eines Prozentes; die Resultate sind in diesem Falle also nicht entscheidend.

Versuchsbedingungen: Ein Gramm Säure wurde in 50 g 3 % Salzsäure enthaltendem Äthylalkohol[1]) aufgelöst und zwei Stunden lang bei 40° esterifizieren gelassen.

Resultate:

Ortho-Nitrobenzoësäure lieferte	4·2 %	Ester,
Meta- „ „	22·3	„
Para- „ „	22·3	„

Ein zweiter unter fast gleichen Bedingungen verlaufener Versuch ergab bei:

Ortho-Nitrobenzoësäure	5·8 %	Ester
Meta- „	23·8	„
Para- „	23·9	„

5. Toluylsäuren.

Eine geringe Verunreinigung der *p*-Toluylsäure war die Ursache eigentümlicher Versuchsergebnisse im Anfang. Der Begleiter der *p*-Säure setzte ihren Schmelzpunkt nur unbedeutend herab, vergrösserte ihre Esterifizierungsgeschwindigkeit aber ganz bedeutend.

Ein g nicht gereinigter Säure, der in 50 g 3 % Salzsäure enthaltendem Alkohol[1]) aufgelöst wurde und eine Stunde bei 41° C. der Esterifizierung überlassen war, lieferte folgende Resultate:

Versuch	1.	2.	3.
Ortho-Toluylsäure	28·4 %	28·9 %	27·9 %
Meta- „	63·8	64·0	62·3
Para- „	71·0	72·1	70·9
Benzoësäure	63·1	63·1	61·9

[1]) Vergl. Anmerkung S. 225.



Umkrystallisieren der *p*-Säure aus Wasser und darauf folgende Sublimation hatte folgendes Ergebnis:

Versuch Nr. 1. Ein halbes g Säure wurde in 50 g 3 % Salzsäure enthaltendem Methylalkohol aufgelöst und 50 Minuten lang bei 47° esterifizieren gelassen.

Resultate:

Ortho-Toluylsäure	ergab		58·9 %	Ester,
Meta-	„	„	92·5	„
Para-	„	„	89·3	„

Versuch Nr. 2. Ein g Säure wurde in 50 g gewöhnlichem absoluten Alkohol[1]) aufgelöst und 85 Minuten lang bei einer Temperatur von 45° esterifizieren gelassen.

Resultate:

Ortho-Toluylsäure	ergab		17·9 %	Ester,
Meta-	„	„	44·9	„
Para-	„	„	39·1	„

Die Beziehungen der Ortho-, Meta- und Para-Säuren untereinander in Bezug auf ihre Esterifizierung sind aus den oben zusammengestellten Resultaten deutlich zu erkennen (ausgenommen bei den Meta- und Para-Nitrobenzoësäuren); direkt vergleichbar sind jedoch nur die isomeren Verbindungen. Der Prozentsatz der Salzsäure ist nur annähernd angegeben.

Versuche über den Einfluss der Temperatur auf die Esterifizierungsgeschwindigkeit.

Die Resultate dieser Versuche sind weiter unten in Tabellen zusammengestellt. Hierzu muss bemerkt werden, dass auch hier die Resultate der nicht isomeren Verbindungen nur annähernd vergleichbar sind.

Die Versuchsbedingungen waren in allen Fällen möglichst die folgenden:

a. Gewicht:
1. Ein halbes Gramm jeder zur Untersuchung kommenden Säure.
2. Fünfzig Gramm frisch destillierter Methylalkohol, 2 % Salzsäure enthaltend.

b. Zeit: zwei Stunden.

---

[1]) Vergl. Anmerkung Seite 225.

Die Temperatur des Thermostaten ist in jedem einzelnen Falle angegeben. Bei einigen Versuchen sind die Resultate Durchschnittswerte aus zwei Experimenten. Gleichzeitig mit dem Hauptversuch wurden weitere 50 g Alkohol enthaltende Salzsäure erhitzt und am Schluss des Versuches die vorhandene Salzsäure titrimetrisch ermittelt.

Die Werte finden sich in der Kol. 3 der Tabellen (vgl. Exp.).

Tabelle 1.

Benzoësäure.

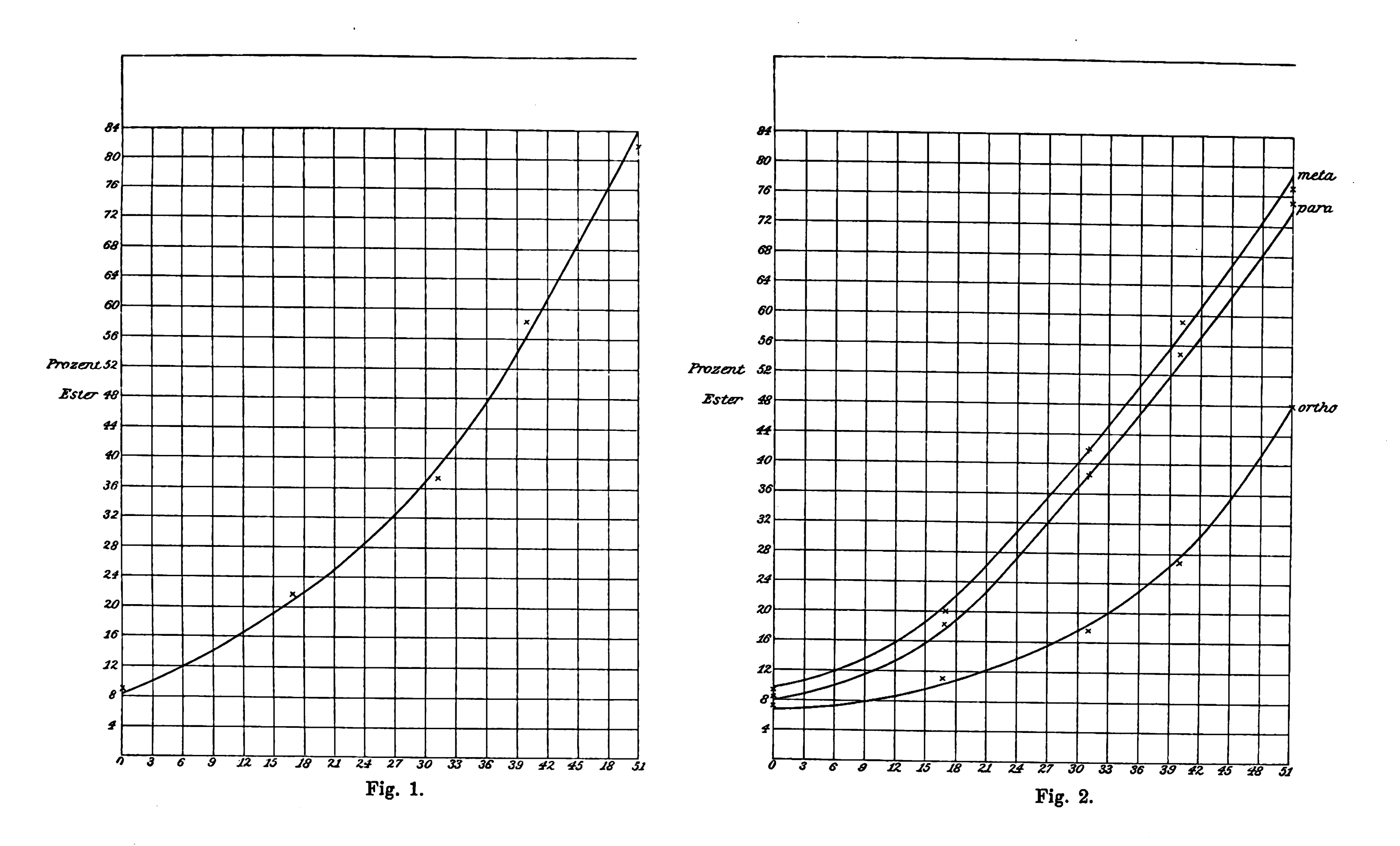
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Temperatur (Säure)	ccm *NaOH* nötig zur Neutralisat am Schlusse des Experim.	Vergl. Experiment	Unterschied	ccm *NaOH* nötig für 1/2 g Säure	5.—4. zeigt Proportion esterifiziert	% Ester	Faktor für 2% Salzsäure[1]	% Ester (für 2% Salzsäure)
0° C. a.	63·19	55·60	7·59	8·29	0·70	8·4	$\frac{5545}{5560}$	8·4
b.	60·63	53·01	7·62		0·67	8·1	$\frac{5545}{5301}$	8·4
17°	62·08	55·60	6·48	8·29	1·81	21·8	$\frac{5545}{5560}$	21·8
31°	62·90	57·30	5·60	8·78	3·18	36·2	$\frac{5850}{5730}$	37·0
40°	60·67	57·01	3·66	8·78	5·12	58·3	$\frac{5805}{5701}$	59·3
51°	58·91	57·35	1·56	8·78	7·22	82·2	$\frac{5760}{5735}$	82·5

Tabelle 2.

Toluylsäuren.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0° C. *o-*	60·53	53·65	6·88	7·44	0·56	7·5	$\frac{5545}{5365}$	7·8
m-	60·39		6·74		0·70	9·4		9·7
p-	60·45		6·80		0·64	8·6		8·9
17° *o-*	66·19	59·20	6·99	7·88	0·89	11·3	$\frac{5870}{5920}$	11·2
m-	65·49		6·29		1·59	20·2		20·0
p-	65·62		6·42		1·46	18·5		18·4
31° *o-*	65·10	58·65	6·45	7·88	1·43	18·1	$\frac{5850}{5865}$	18·1
m-	63·20		4·55		3·33	42·3		42·2
p-	63·44		4·79		3·09	39·2		39·1
40° *o-*	63·70	57·95	5·75	7·88	2·13	27·0	$\frac{5805}{5795}$	27·1
m-	61·16		3·21		4·67	59·3		59·4
p-	61·48		3·53		4·35	55·2		55·3
51° *o-*	60·83	56·70	4·13	7·88	3·75	47·6	$\frac{5760}{5670}$	48·3
m-	58·60		1·90		5·98	75·9		77·1
p-	58·72		2·02		5·86	74·4		75·6

[1]) Diese Korrektion nimmt an, dass die Menge des gebildeten Esters direkt mit der Menge der verwendeten Salzsäure variiert (vgl. Goldschmidt, Ber. 28).


Prozent
Ester
84
80
76
72
68
64
60
56
52
48
44
40
36
32
28
24
20
16
12
8
4
0
3
6
9
12
15
18
21
24
27
30
33
36
39
42
45
18
51
Fig. 1.

meta
para
ortho
Prozent
Ester
84
80
76
72
68
64
60
56
52
48
44
40
36
32
28
24
20
16
12
8
4
0
3
6
9
12
15
18
21
24
27
30
33
36
39
42
45
48
51
Fig. 2.

Tabelle 3. Chlorbenzoësäuren.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Temperatur (Säure)	ccm *NaOH* nötig zur Neutralisat. am Schlusse des Experim.	Vergl. Experiment	Unterschied	ccm *NaOH* nötig für 1/2 g Säure	5.—4. zeigt Proportion esterifiziert	% Ester	Faktor für 2% Salzsäure[1])	% Ester (für 2% Salzsäure)
0° C. *o*-	59·17	53·01	6·16	6·46	0·30	4·6	5545/5301	4·8
m-	58·81		5·80		0·66	10·2		10·7
p-	58·96		5·95		0·51	7·9		8·3
17° *o*-	61·32	55·60	5·72	6·46	0·74	11·5	5545/5560	11·4
m-	61·02		5·42		1·04	16·1		16·1
p-	61·15		5·55		0·91	14·1		14·0
31° *o*-	64·07	58·65	5·42	6·85	1·43	20·9	5850/5865	20·8
m-	63·34		4·69		2·16	31·5		31·5
p-	63·59		4·94		1·91	27·9		27·8
40° *o*-	62·28	57·48	4·80	6·85	2·05	29·9	5805/5748	30·2
m-	61·03		3·55		3·30	48·2		48·6
p-	61·29		3·81		3·04	44·4		44·8
51° *o*-	60·73	57·35	3·38	6·85	3·47	50·6	5760/5735	50·9
m-	59·29		1·94		4·91	71·7		72·0
p-	59·39		2·04		4·81	70·2		70·5

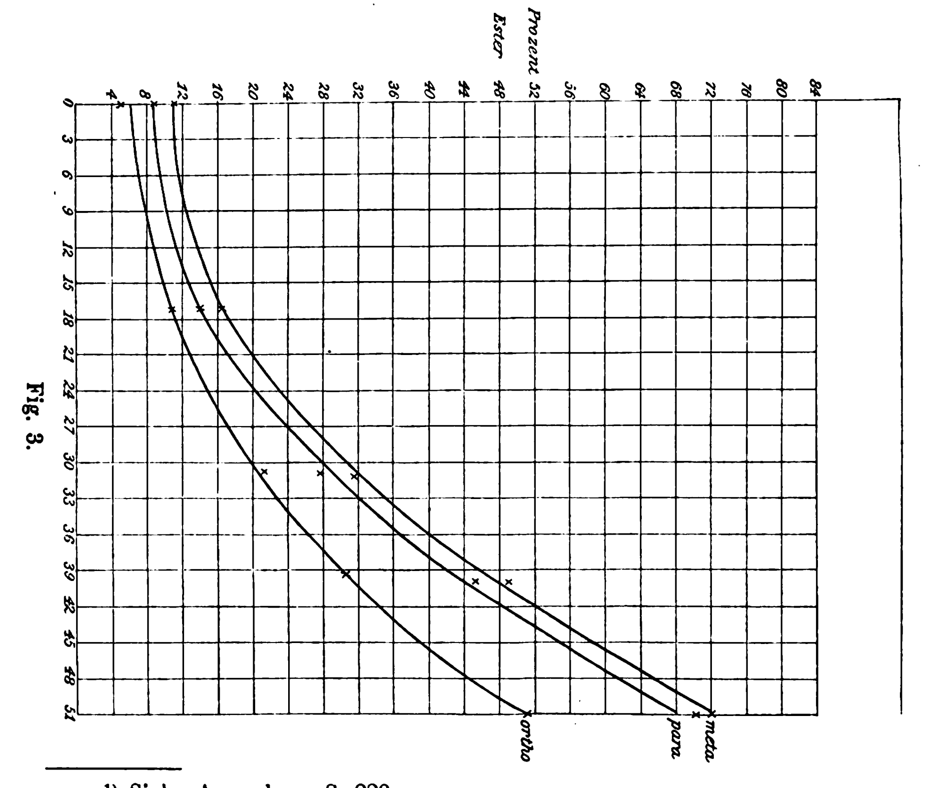


Fig. 3.

[1]) Siehe Anmerkung S. 228.

Tabelle 4. Nitrobenzoësäuren.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Temperatur (Säure)	ccm *NaOH* nötig zur Neutralisat. am Schlusse des Experim.	Vergl. Experiment	Unterschied	ccm *NaOH* nötig für 1/8 g Säure	5.—4. zeigt Proportion esterifiziert	% Ester	Faktor für 2% Salzsäure[1])	% Ester (für 2% Salzsäure)
0° C. *o-*	61·11	55·20	5·91	6·06	0·15	2·5	5545/5520	2·5
m-	60·66		5·46		0·60	9·9		9·9
p-	60·71		5·51		0·55	9·1		9·1
17° *o-*	61·27	55·45	5·82	6·06	0·24	4·0	—	4·0
m-	60·70		5·25		0·81	13·3		13·3
p-	60·70		5·25		0·81	13·3		13·3
31° *o-*	63·49	57·42	6·07	6·42	0·35	5·5	5850/5742	5·6
m-	62·21		4·79		1·63	25·4		25·9
p-	62·25		4·83		1·59	24·8		25·2
40° *o-*	63·92	57·95	5·97	6·42	0·45	7·0	5805/5795	7·0
m-	61·96		4·01		2·41	37·5		37·6
p-	62·00		4·05		2·37	36·9		37·0
51° *o-*	62·08	56·20	5·88	6·42	0·54	8·4	5760/5630	8·6
m-	59·04		2·84		3·58	55·8		57·1
p-	59·04		2·84		3·58	55·8		57·1

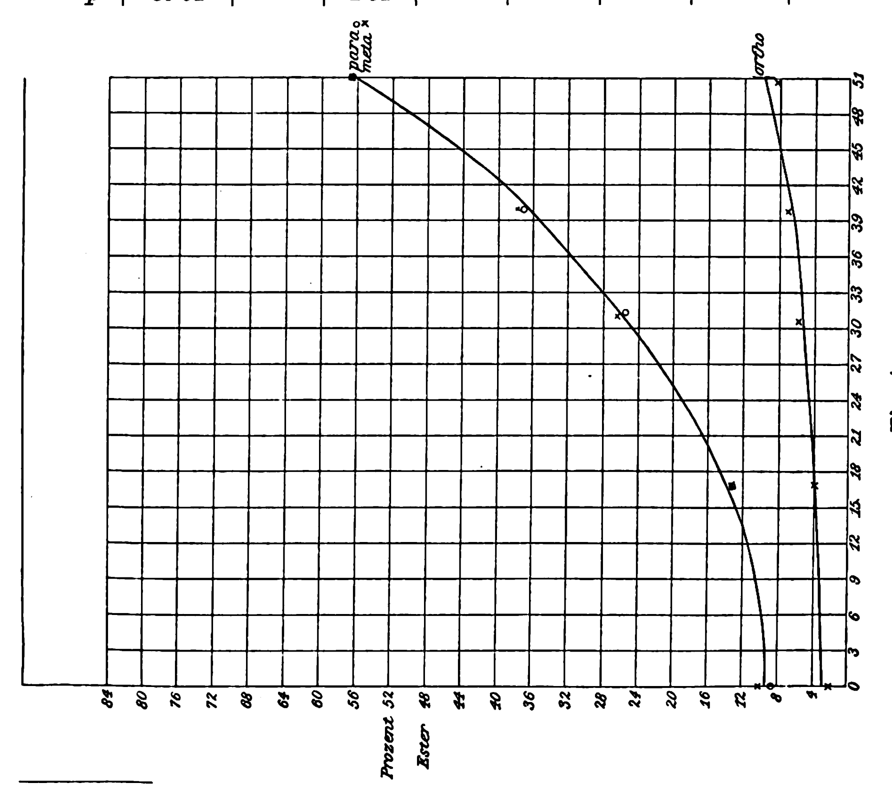


Fig. 4.

[1]) Siehe Anmerkung S. 228.

Tabelle 5. **Brombenzoësäuren.**

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Temperatur (Säure)	ccm *NaOH* nötig zur Neutralisat. am Schlusse des Experim.	Vergl. Experiment	Unterschied	ccm *NaOH* nötig für 1/8 g Säure	5.—4. zeigt Proportion esterifiziert	% Ester	Faktor für 2% Salzsäure[1]	% Ester (für 2% Salzsäure)
0° C. *o*-	60·07	55·20	4·87	5·03	0·16	3·2	5545 / 5520	3·2
m- a.	59·39	54·80	4·59		0·44	8·7	5545 / 5480	8·8
b.	59·75	55·20	4·55		0·48	9·5	5545 / 5520	9·6
p-	59·86	55·20	4·66		0·37	7·4		7·4
17° *o*-	64·08	59·20	4·88	5·33	0·45	8·4	5870 / 5920	8·4
m-	63·71		4·51		0·82	15·4		15·3
p-	63·79		4·59		0·74	13·9		13·8
31° *o*-	61·77	57·20	4·57	5·33	0·76	14·3	5850 / 5720	14·6
m-	61·09		3·89		1·44	27·0		27·6
p-	61·30		4·10		1·23	23·1		23·6
40° *o*-	61·60	57·48	4·12	5·33	1·21	22·7	5805 / 5748	22·9
m-	60·48		3·00		2·33	43·8		44·2
p-	60·62		3·14		2·19	41·0		41·4
51° *o*-	59·37	56·30	3·07	5·33	2·26	42·4	5760 / 5630	43·4
m-	58·16		1·86		3·47	65·1		66·6
p-	58·45		2·15		3·18	59·7		61·0

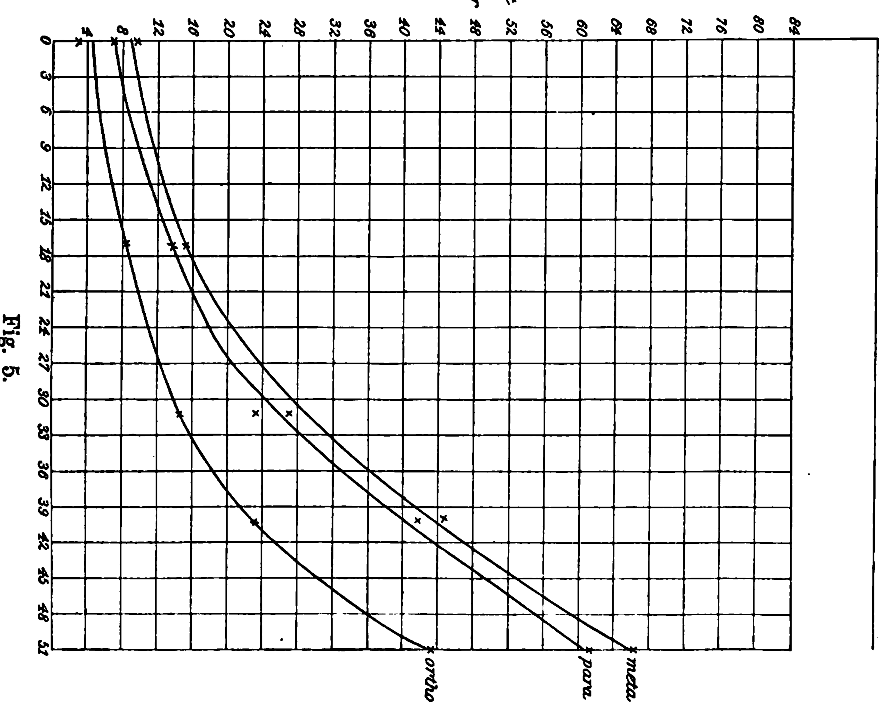


Fig. 5.

[1]) Vergl. Anmerkung S. 228.

Tabelle 6.

Jodbenzoësäuren.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Temperatur (Säure)	ccm *NaOH* nötig zur Neutralisat. am Schlusse des Experim.	Vergl. Experiment	Unterschied	ccm *NaOH* nötig zur ½ g Säure	5.—4. zeigt Proportion esterifiziert	% Ester	Faktor für 2% Salzsäure[1]	% Ester (für 2% Salzsäure)
17° C. *o*-	59·25	55·45	3·80	4·08	0·28	6·9	—	6·9
m-	58·94		3·49		0·59	14·5		14·5
p-	58·98		3·53		0·55	13·5		13·5
31° *o*-	61·33	57·42	3·91	4·32	0·41	9·5	5850/5742	9·7
m-	60·63		3·21		1·11	25·7		26·2
p-	60·75		3·33		0·99	22·9		23·3
40° *o*-	60·71	57·01	3·70	4·32	0·62	14·3	5805/5701	14·6
m-	59·65		2·64		1·68	39·0		39·7
p-	59·79		2·78		1·54	35·7		36·4
51° *o*-	60·15	56·70	3·45	4·32	0·87	20·1	5760/5670	20·5
m-	58·57		1·87		2·45	56·7		57·6
p-	58·77		2·07		2·25	52·1		52·9

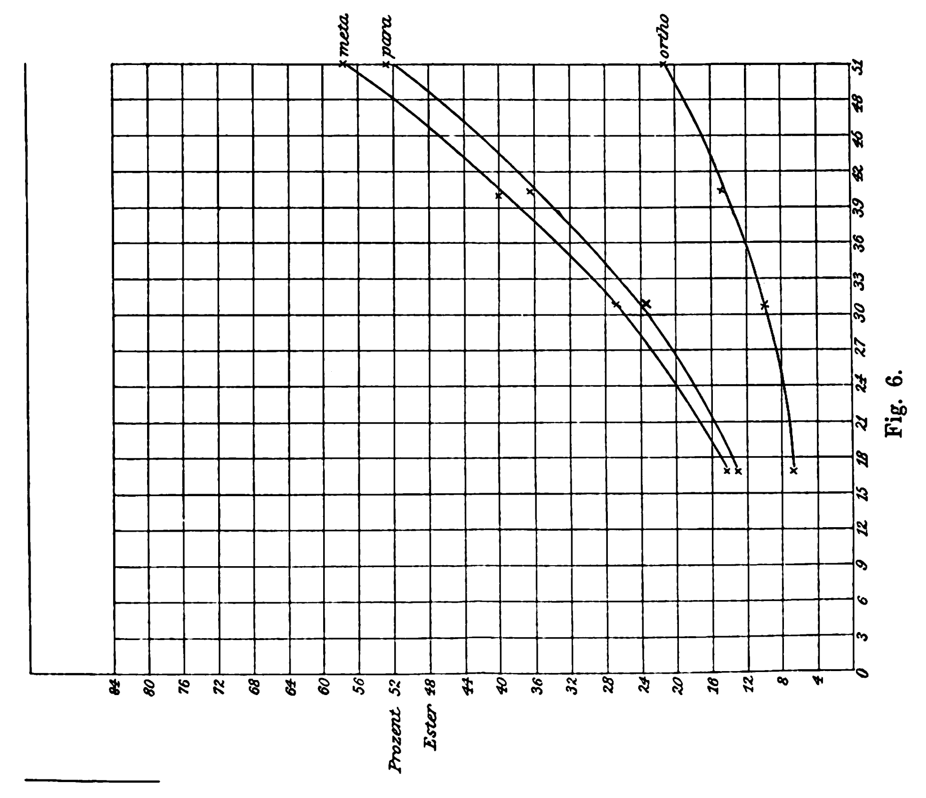


Fig. 6.

[1]) Siehe Anmerkung S. 228.

Der Schwerlöslichkeit der *p*-Jodbenzoësäure halber stimmten die gewonnenen Zahlen bei 0° nicht überein und wurden deshalb weggelassen.

Ich versuchte im allgemeinen genauere Ergebnisse zu erzielen durch Anwendung verdünnterer Normalnatronlösung, die so eingestellt war, dass 15·67 ccm $^1/_2$ g Benzoësäure neutralisierten, jedoch ohne Erfolg.

Die Hauptfehler werden durch die geringen Temperaturänderungen im Thermostaten und durch den Verlust an Salzsäure in Form von Chlormethyl verursacht. Der erste Fehler könnte durch die Benutzung eines Chlorcalciumregulators nach Ostwalds Methode beseitigt werden, der andere nur dadurch, dass eine andere katalytische Säure statt Salzsäure verwendet würde, welche indifferent gegen den gebildeten Ester keine flüchtigen organischen Salze bildet.

Der Verlust an Salzsäure bei 25° ist sehr gering.

Versuche über den Einfluss der substituierenden Elemente oder Atomgruppen auf die Esterifizierungsgeschwindigkeit.

Um möglichst vergleichbare Resultate für die verschiedenen Säuren zu erlangen, wurde die Menge derselben so gewählt, dass sie im Verhältnis zu ihrem Molekulargewicht stand, berechnet auf das Gewicht der Benzoësäure als Einheit, und unter gleichen Bedingungen eine bestimmte Zeit lang esterifizieren gelassen. Da Chlormethyl fortwährend bei einer Temperatur über 25° in kleiner Menge entweicht, so wurde jeder Kolben dieselbe Zeit in dem Wasserbad gelassen und ein Vergleichungsexperiment ausgeführt, um die Menge der ursprünglichen Salzsäure zu bestimmen, die nach der Esterifizierung in jeder Lösung zurückbleibt[1]).

Hier wird, und zwar wohl ohne Irrtum, angenommen, dass die gleiche Menge Salzsäure aus Lösungen der verschiedenen Säuren in demselben Gewicht von Alkohol und Salzsäure verloren geht. Eine Reihe von Versuchen wurde derart ausgeführt, dass alle 7 Minuten eine methylalkoholische Salzsäurelösung in den kleinen Thermostat gebracht wurde. Nachdem jede Lösung 15 oder 22 Minuten (je nach der zu erreichenden Temperatur) darin geblieben war, wurde sie der abgewogenen Säuremenge in dem grossen Thermostaten zugefügt. Auf diese Weise musste immer nach 7 Minuten, am Schlusse des betreffenden Versuchs ein Kolben herausgenommen werden, was die Titrierung des Inhalts eines jeden Kolbens sofort nach seiner Entfernung aus dem Thermostaten ermöglichte, ehe der nicht esterifizierte Teil der Säure Zeit gehabt hätte, sich in grossen Krystallen auszuscheiden. Ein mit den

[1]) Vergl. Seite 235ff., Kol. 5. der folgenden Tabellen.



m-Säuren ausgeführter Vorversuch schien interessante Beziehungen zwischen Molekulargewicht und Esterifizierungsgeschwindigkeit erwarten zu lassen. Während des ganzen Versuches war die Temperatur auf 48° gehalten; die Dauer der Esterifizierung betrug 50 Minuten. Der Methylalkohol enthielt 2% Salzsäure.

Resultate.

Tabelle 7. Meta-Säuren.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Säure	Molekular-Gewicht	Gewicht in g	ccm *NaOH* nötig zur Neutralisat. am Schlusse des Experim.	Vgl. Experim.[1]	Unterschied	ccm *NaOH* nötig zur Neutralisat. des Gew. der gen. Säure	7.—6. zeigt esterifizierte Proportion	% Ester
Benzoësäure	122	0·22	55.10	51·60	3·50	6·57	3·07	46·72
m-Toluylsäure	136	0·25	55·20		3·60		2·97	45·21
m-Chlorbenzoësäure	156·5	0·28	55·39		3·79		2·78	42·31
m-Nitro- „	167	0·30	56·21		4·61		1·96	29·84
m-Brom- „	201	0·36	55·61		4·01		2·56	38·95
m-Jod- „	248	0·45	55·80		4·20		2·37	36·07

Die Geschwindigkeitsreihe scheint in umgekehrtem Verhältnis zu den Molekulargewichten zu stehen, ausgenommen bei der Meta-Nitrobenzoësäure, welche weit langsamer in ihren Ester übergeht, als zu erwarten wäre; selbst in der Meta-Stellung scheint die Nitrogruppe bis zu einem gewissen Punkte den aussergewöhnlichen Einfluss auf die Verzögerung der Esterifizierungsgeschwindigkeit zu bewahren, wie er sich in der Ortho-Stellung ganz besonders bemerkbar macht. Das obige Resultat für die Meta-Nitrobenzoësäure erscheint jedoch etwas zu niedrig im Vergleich mit den Zahlen der folgenden Tabellen.

Eine Reihe von genaueren Experimenten wurde alsdann unter sehr sorgfältig beobachteten Versuchsbedingungen ausgeführt, deren Resultate unten angegeben sind.

Versuchsbedingungen:

a. Temperatur: 45°.

b. Zeit: 2 Stunden.

c. Das Gewicht des verwendeten Methylalkohols war 60 g, das der Salzsäure 0·6844 g.

d. Das Gewicht der in jedem einzelnen Falle verwendeten monosubstituierten Säure stand im Verhältnis zu ihrem Molekulargewicht,

[1]) Vergl. Anmerkung auf Seite 234.

bezogen auf 0·5720 g Benzoësäure als Einheit, so dass auf 1 Mol Säure hier 4 Mol *HCl* und 400 Mol Methylalkohol berechnet sind.

Tabelle 8.

Ortho-Säuren mit Meta- und Para-Toluylsäuren.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Säure	Molekular-Gewicht	Gewicht in g	ccm *NaOH* nötig zur Neutralisat. am Schlusse des Experim.	Vgl. Experim.[1]	Unterschied	ccm *NaOH* nötig zur Neutralisat. des Gew. der gen. Säure	7.—6. zeigt esterifizierte Proportion	% Ester
Benzoësäure	122	0·5720	73·16	66·56	6·65	17·24	10·59	61·44
o-Toluylsäure	136	0·6375	78·73		12·22		5·02	29·12
m- „	„	„	73·11		6·60		10·64	61·73
p- „	„	„	73·93		7·42		9·82	56·97
o-Chlorbenzoësäure	156·5	0·7336	78·60		12·09		5·15	29·87
o-Nitro- „	167	0·7829	83·28		16·77		0·47	2·72
o-Brom- „	201	0·9423	80·10		13·59		3·65	21·17
o-Jod- „	248	1·1620	80·58		14·07		3·17	18·40

Ein zweiter ähnlicher Versuch mit der Abänderung, dass nur drei Viertel der oben angegebenen Mengen Alkohol, Salzsäure und monosubstituierter Benzoësäuren verwendet wurden, lieferte folgendes Ergebnis:

Tabelle 9.

Ortho-Säuren mit Meta- und Para-Toluylsäuren.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Säure	Molekular-Gewicht	Gewicht in g	ccm *NaOH* nötig zur Neutralisat. am Schlusse des Experim.	Vgl. Experim.[1]	Unterschied	ccm *NaOH* nötig zur Neutralisat. des Gew. der gen. Säure	7.—6. zeigt esterifizierte Proportion	% Ester
Benzoësäure	122	0·4290	54·90	49·88	5·02	12·93	7·91	61·17
o-Toluylsäure	136	0·4782	59·15		9·27		3·66	28·31
m- „	„	„	54·80		4·92		8·01	61·94
p- „	„	„	55·52		5·64		7·29	56·37
o-Chlorbenzoësäure	156·5	0·5502	59·04		9·16		3·77	29·16
o-Nitro- „	167	0·5872	62·58		12·70		0·23	1·78
o-Brom- „	201	0·7067	59·91		10·03		2·90	22·43
o-Jod- „	248	0·8715	60·93		11·05		1·88	14·54

Die Resultate stimmen so ziemlich mit denen in Tabelle 8 überein. In beiden Fällen bleibt die Gesetzmässigkeit in der Esterifizierungsgeschwindigkeit gleich. Von den Ortho-Säuren scheint die Ortho-Chlorbenzoësäure am raschesten zu esterifizieren; Ortho-Toluylsäure geht fast mit derselben Geschwindigkeit in ihren Ester über. Dann folgen Ortho-

[1]) Vergl. Anmerkung Seite 234.



Brombenzoësäure und Ortho-Jodbenzoësäure, während Ortho-Nitrobenzoësäure, die viel langsamer als irgend eine der anderen esterifiziert, den letzten Platz einnimmt. Dies stimmt mit den von V. Meyer[1]) erzielten und von Goldschmidt[2]) bestätigten Resultaten überein.

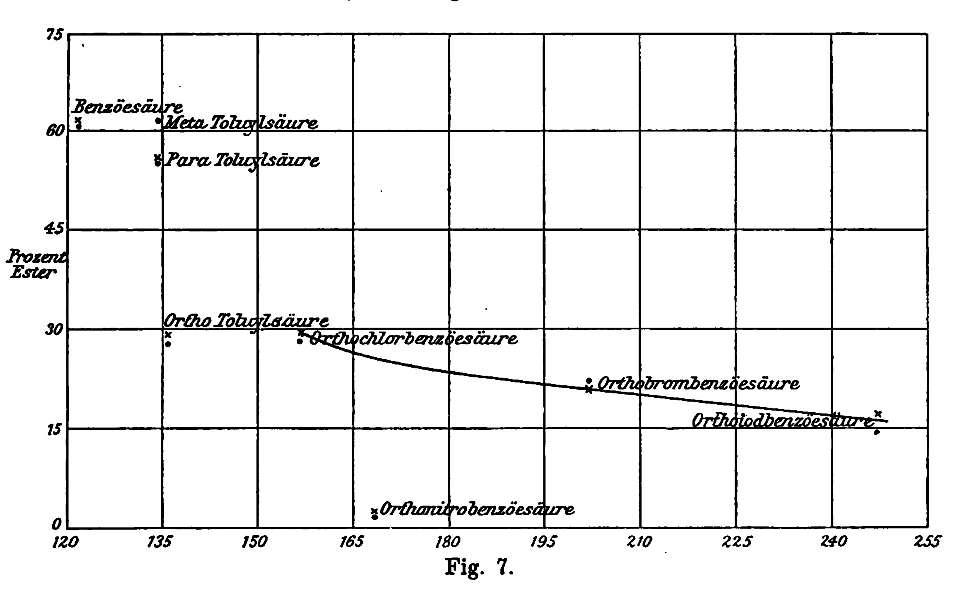


Fig. 7.

Der Einfluss der substituierenden Elemente oder Gruppen auf die Bildungsgeschwindigkeit der Ester erscheint in auffallender Weise bei einer graphischen Darstellung. Ortho-, Chlor-, Brom- und Jodbenzoësäuren scheinen auf einer bestimmten Kurve zu liegen. Es würde von Interesse sein zu erfahren, ob die der Toluylsäure analogen

$$\left[C_6H_4\langle{}^{C_2H_5}_{COOH},\quad C_6H_4\langle{}^{C_3H_7}_{COOH}\right]$$

ähnliche Kurven ergeben; jedenfalls ist die Wahrscheinlichkeit sehr gross, dass die Säuren beinahe jeder homologen Reihe z. B.

$$\left(C_6H_4\langle{}^{OH}_{COOH}\right),\quad C_6H_4\langle{}^{OCH_3}_{COOH},\quad C_6H_4\langle{}^{OC_2H_5}_{COOH},\quad C_6H_4\langle{}^{OC_3H_7}_{COOH}$$

analoge Kurven zeichnen würden.

Eine ähnliche Reihe von Untersuchungen wurde nunmehr mit den Meta-Säuren ausgeführt, gleichzeitig mit Ortho-Toluylsäure und Salicyl-

---

[1]) Ber. 28, 1264—1266.

[2]) Ber. 28, 3218.

säure unter ähnlichen Bedingungen, mit dem Unterschied, dass die Versuchstemperatur 41° war.

Die folgende Tabelle zeigt die Resultate:

Tabelle 10.

Meta-Säuren mit Ortho-Toluylsäure und Salicylsäure.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Säure	Molekular-Gewicht	Gewicht in g	ccm *NaOH* nötig zur Neutralisat. am Schlusse des Experim.	Vgl. Experim.[1]	Unterschied	ccm *NaOH* nötig zur Neutralisat. des Gew. der gen. Säure	7.—6. zeigt esterifizierte Proportion	% Ester
Benzoësäure	122	0·4290	56·97	50·86	6·11	12·93	6·82	52·74
o-Toluylsäure	136	0·4782	61·17		10·31		2·62	20·26
m- „	„	„	57·05		6·19		6·74	52·13
Salicylsäure a)	138	0·4852	63·21		12·35		0·58	4·48
„ b)	„	„	63·50		12·64		0.29	2·24
m-Chlorbenzoësäure	156·5	0·5502	58·70		7·84		5·09	39·37
m-Nitro- „	167	0·5872	60·23		9·37		3·56	29·53
m-Brom- „	201	0·7067	59·20		8·34		4·59	35·50
m-Jod- „	248	0·8715	60·41		9·55		3·38	26·14
Vgl. Experiment a)			50·88					
b)			50·84					

Fig. 8.

Diese Zahlen ergeben in Bezug auf die Esterifizierungsgeschwindigkeit eine Vergleichbarkeit der *m*-Säuren mit den entsprechenden *o*-Säuren, wie Tabelle 8 und 9 zeigen, mit Ausnahme der Meta- und Para-Toluyl-

[1]) Vergl. Anmerkung auf Seite 234.

säuren, welche ausserordentlich rasch verestern. Das für die Meta-Nitrobenzoësäure gefundene Resultat ist wahrscheinlich etwas zu hoch, da nach anderen Versuchen diese langsamer als die Meta-Jodbenzoësäure esterifiziert werden sollte. Das folgende Experiment mit Meta- und Para-Säuren bestätigt die oben erhaltenen Resultate, mit einziger Ausnahme der Para-Nitrobenzoësäure, welche langsamer als die Meta-Jodbenzoësäure in ihren Ester übergeführt wird. Dies stimmt mit Tabelle 7 überein, wenn angenommen wird, dass die Meta- und Para-Nitrobenzoësäuren beinahe mit derselben Geschwindigkeit esterifizieren. Die Temperatur während dieses Versuches war etwas höher, wie sonst (46°), desgleichen der *HCl*-Gehalt des Methylalkohols. Letzterer war zweimal fraktioniert worden.

Es folgen die Resultate:

Tabelle 11.

Meta- und Para-Säuren.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Säure	Molekular-Gewicht	Gewicht in g	ccm *NaOH* nötig zur Neutralisat. am Schlusse des Experim.	Vgl. Experim.[1]	Unterschied	ccm *NaOH* nötig zur Neutralisat. des Gew. der gen. Säure	7.—6. zeigt esterifizierte Proportion	% Ester
Benzoësäure	122	0·5719	53·07	48·8	4·27	12·51	8·24	65·88
p-Toluylsäure	136	0·6375	53·80		5·00		7·51	60·03
m-Chlorbenzoësäure	156·5	0·7336	54·90		6·10		6·41	51·25
p- "	"	"	55·16		6·36		6·15	49·17
p-Nitrobenzoësäure	167	0·7829	56·20		7·40		5·11	40·85
m-Brom- "	201	0·9423	55·00		6·20		6·31	50·44
p- " "	"	"	55·40		6·60		5·91	47·25
m-Jod- "	248	1·1620	55·40		6·60		5·91	47·25
p- " "	"	"	55·50		6·70		5·81	46·45
p-Oxy- "	138	0·6469	59·37		10·57		1·94	15·51

Darauf wurden zwei Reihen von Versuchen mit Ortho-Säuren bei 25° ausgeführt, im übrigen unter den gleichen Versuchsbedingungen, wie vorher. In der nebenstehenden Tabelle 12 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Die für die Ortho-, Meta- und Para-Oxybenzoësäuren gewonnenen Zahlen machen nicht auf dieselbe Genauigkeit Anspruch wie die für die anderen Säuren angegebenen, das Verhältnis zu einander in der Esterifizierungsgeschwindigkeit ist jedoch wahrscheinlich korrekt angegeben.

Beim Titrieren der *p*-Säure war der Farbenumschlag durch Phenolphtaleïn äusserst schwer zu erkennen. Die in obiger Tabelle hierfür

[1]) Vergl. Anmerkung auf Seite 234.

Tabelle 12. Versuch Nr. 1.

Ortho-Säuren.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Säure	Molekular-Gewicht	Gewicht in g	ccm *NaOH* nötig zur Neutralisat. am Schlusse des Experim.	Vgl. Experim.[1]	Unterschied	ccm *NaOH* nötig zur Neutralisat. des Gew. der gen. Säure	7.—6. zeigt esterifizierte Proportion	% Ester
Benzoësäure	122	0·5719	59·15	49.61	9·54	12·51	2·97	23·74
o-Toluylsäure	136	0·6375	61·01		11·40		1·11	8·87
o-Chlorbenzoësäure	156·5	0·7336	60·65		11·04		1·47	11·75
o-Nitro- „	167	0·7829	61·87		12·26		0·25	1·99
m- „ „	„	„	60·60		10·99		1·52	12·15
o-Brom- „	201	0·9423	61·09		11·48		1·03	8·23
o-Jod- „	248	1·1620	61·60		11·99		0·52	4·16
o-Oxy- „ (Salicylsäure)	138	0·6469	61·49		11·88		0·63	5·03
m-Oyxbenzoësäure	138	„	60·25		10·64		1·87	14·95

Tabelle 13. Versuch Nr. 2.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Benzoësäure	122	0·5719	59·95	50·42	9·53	12·51	2·98	23·82
o-Toluylsäure	136	0·6375	61·70		11·28		1·23	9·83
o-Chlorbenzoësäure	156·5	0·7336	61·50		11·08		1·43	11·43
o-Nitro- „	167	0·7829	62·63		12·21		0·30	2·39
o-Brom- „	201	0·9423	61·75		11·33		1·18	9·43
o-Jod- „	248	1·1620	62·15		11·73		0·78	6·23
o-Oxybenzoësäure	138	0·6469	62·65		12·23		0·28	2·24
m- „	„	„	60·63		10·21		2·30	18·39
p- „	„	„	61·95		11·53		0·98	7·83

Benzöesäure
Metanitrobenzöesäure
Orthochlorbenzöesäure
Ortho Toluylsäure
Orthobrombenzöesäure
Orthoiodbenzöesäure
Orthonitrobenzöesäure
Prozent Ester
0 5 10 15 20 25
120 135 150 165 180 195 210 225 240 255

Fig. 9.

[1]) Vergl. Anmerkung auf Seite 234.

angegebenen Resultate können fast mit Gewissheit als zu niedrig angesehen werden.

Der Versuch wurde bei 35° wiederholt und mit Erfolg hierbei das Phenolphtaleïn durch *o*-Nitrophenol ersetzt. Der Salzsäuregehalt des Methylalkohols war etwas höher, als im vorigen Versuch.

Die Titration musste leider bei Gaslicht ausgeführt werden und büsste dadurch etwas an Genauigkeit ein.

Oxybenzoësäuren.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Säure	Molekular-Gewicht	Gewicht in g	ccm *NaOH* nötig zur Neutralisat. am Schluss des Experim.	Vgl. Experim.[1]	Unterschied	ccm *NaOH* nötig zur Neutral. des Gewichts der gen. Säure	7.—6. zeigt esterifizierte Proportion	% Ester
o-Oxybenzoësäure	138	0·6469	60·31	49·71	10·60	12·51	1·91	15·27
m- „	„	„	55·22		5·51		7·00	55·97
p- „	„	„	55·80		6·09		6·42	51·33

Die Oxybenzoësäuren folgen demnach wahrscheinlich dem fast allgemeinen Gesetz über die Esterifizierungsgeschwindigkeit der Ortho-, Meta- und Para-Säuren. Die bis jetzt beobachteten Ausnahmen sind allein die Meta- und Para-Nitrobenzoësäuren.

Ein weiterer Versuch mit *o*-Säuren wurde ebenfalls bei 35° angestellt, um darüber Aufschluss zu erhalten, ob nicht eine Annäherung an die Temperaturkurve, ähnlich der früheren (Tabelle 1—6) erreicht werden könnte. Die übrigen Versuchsbedingungen waren die auf S. 234 angegebenen.

Tabelle 14.

Ortho-Säuren.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Säure	Molekular-Gewicht	Gewicht in g	ccm *NaOH* nötig zur Neutralisat. am Schluss des Experim.	Vgl. Experim.[1]	Unterschied	ccm *NaOH* nötig zur Neutral. des Gewichts der gen Säure	7.—6. zeigt esterifizierte Proportion.	% Ester
Benzoësäure	122	0·5719	57·15	49·82	7·33	12·51	5·18	41·41
o-Toluylsäure	136	0·6375	60·10		10·28		2·23	17·82
o-Chlorbenzoësäure	156·5	0·7336	59·85		10·03		2·48	19·83
o-Brom- „	201	0·9423	60·33		10·51		2·00	15·99
o-Jod- „	248	1·1620	60·85		11·03		1·48	11·83

Da die Beziehungen der Benzoësäure zur Meta-Toluylsäure und die der Meta-Nitrobenzoësäure zu der Para-Nitrobenzoësäure in Bezug

[1]) Vergl. Anmerkung S. 234.



auf ihre Esterifizierungsgeschwindigkeit noch zweifelhaft erschien, so wurde ein Experiment bei 45⁰ ausgeführt, um definitive Resultate zu

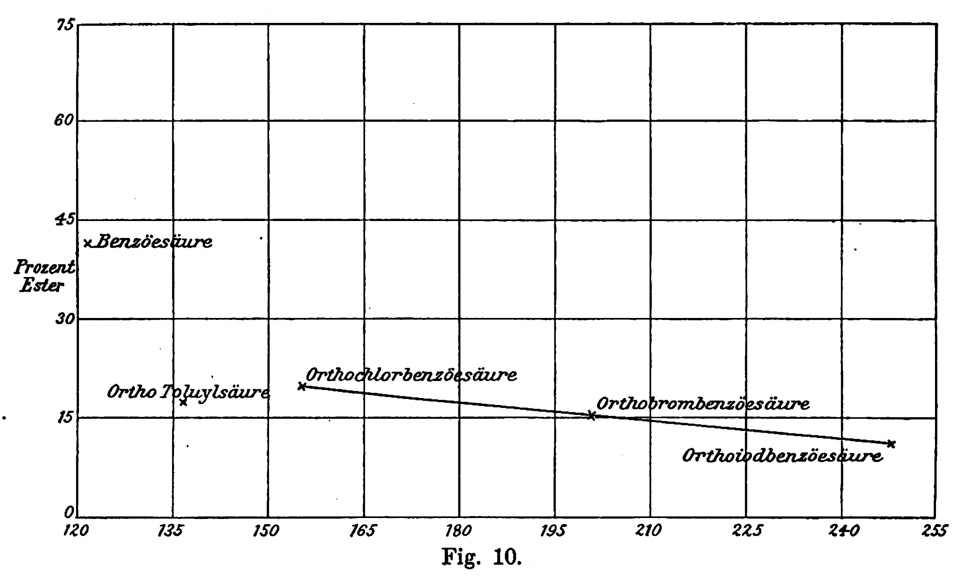


Fig. 10.

erzielen. Statt Natriumhydroxyd wurde eine Lösung von Baryumhydroxyd verwendet, um die Menge der am Schlusse des Experiments verbleibenden Säure zu bestimmen.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Säure	Molekular-Gewicht	Gewicht genommen	ccm $Ba(OH)_2$ nötig zur Neutralisation am Schlusse des Experiments	Vgl. Experiment [1])	Unterschied zwischen Kol. 4 u. 5 zeigt Proportion esterifiziert	ccm $Ba(OH)_2$ nötig zur Neutralisat. des Gewichts der verwendeten Säure	Unterschied zwischen Kol. 6 und 7	Ester %
Benzoësäure	122	0·4290	202·81	180·5	22·31	46·24	23·93	51·76
m-Toluylsäure	136	0·4782	202·92		22·42		23·82	51·52
p- „	136	„	205·30		24·80		21·44	46·36
m-Nitrobenzoësäure	167	0·5872	213·57		33·07		13·17	28·42
p- „	167	„	213·50		33·00		13·24	28·64

Die gewonnenen Zahlen stehen so nahe zusammen, dass schon eine Schwankung der Temperatur um einen Bruchteil eines Grades während einiger Minuten die Resultate auf diese oder jene Weise beeinflussen könnte. Um, wenn möglich, absolute Sicherheit über die Geschwindigkeit der Esterbildung bei den Meta- und Para-Nitrobenzoësäuren zu erlangen, wurde ein grosser Thermostat mit einem Calciumchloridregu-

[1]) Vergl. Anmerkung S. 234.

lator eingerichtet. Da er mit einem $^1/_{10}{}^0$-Thermometer versehen war, so konnte ganz leicht bis zu $^1/_{20}$—$^1/_{10}{}^0$ reguliert werden. Vier sehr sorgfältig geleitete Experimente wurden sodann in einer der vorhergehenden ähnlichen Weise ausgeführt, doch wurden auch hier keine entscheidenden Resultate erzielt. Der Mangel an Material verhinderte weitere Untersuchungen.

Zweiter Teil.

1. Verseifungsgeschwindigkeit.

Die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester aliphatischer Säuren ist bereits mehrfach Gegenstand interessanter Untersuchungen gewesen, hingegen ist von analogen Arbeiten in der aromatischen Reihe wenig bekannt. So sind von Reicher[1]) und Ostwald[2]) wertvolle Mitteilungen geliefert worden über die Konstante für die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester aliphatischer Säuren durch Natron und andere Basen, während die Verseifungsgeschwindigkeit ähnlicher Ester durch Salzsäure von de Hemptinne[3]) und Löwenherz[4]) studiert worden ist. Die Verseifungskraft des Wasserstoff-Ions stellt sich als weit geringer heraus, wie diejenige des Hydroxyl-Ions. Erstaunlich jedoch ist es, dass die für die Verseifung durch Basen gefundenen Werte nicht in allen Fällen proportional sind zu denen, die bei der Verseifung durch Säuren sich ergaben. Es scheint sicher zu sein, dass die Geschwindigkeit der Verseifung durch Natron regelmässig abnimmt, im Verhältnis zum Molekulargewicht der verseiften Ester. Hingegen ergiebt die Verseifung mittels Salzsäure bei essigsaurem, propionsaurem und buttersaurem Äthylester den grössten Wert für Propionsäureester. Weiter ist die Geschwindigkeitskonstante für buttersauren Methylester kleiner als diejenige für buttersauren Äthyl- und Propylester. Diese Resultate sind von B. van Dyken[5]) bestätigt worden. Er studierte die Verseifungsgeschwindigkeit ähnlicher Ester, sowohl mit Salzsäure als auch mit Kali. Auch er fand, dass die Resultate in keinem Verhältnis zu einander stehen.

Über die Gesetzmässigkeit in der Verseifungsgeschwindigkeit der in der vorliegenden Arbeit in Betracht kommenden isomeren Ester ist kaum etwas positiv sicheres veröffentlicht. Reicher fand, dass iso-

[1]) Lieb. Ann. 228, 275. [2]) Journ. f. prakt. Chemie 2, 35. 112.
[3]) Diese Zeitschr. 13, 561. [4]) Diese Zeitschr. 15, 389.
[5]) Rec. Pays Bas 14, 106.

buttersaurer Äthylester rascher, als der isomere buttersaure verseift wird, während die Reihenfolge in der Verseifungsgeschwindigkeit derselben Ester mit Salzsäure, wie de Hemptinne angegeben hat, eine umgekehrte ist. Ebenso giebt Reicher eine für Benzoësäureäthylester höhere Verseifungskonstante, wie für Isovaleriansäureäthylester an, während der Geschwindigkeitswert bei Verseifung mittels *HCl* nach de Hemptinne für Benzoësäuremethylester weit unter dem für Valeriansäureäthylester liegt.

Victor Meyer fand bei seinen Untersuchungen, über die relative Verseifungsgeschwindigkeit der Ester der Ortho- und Meta-Brombenzoësäuren, dass die Meta-Ester rascher als die Ortho-Ester verseiften, was mit der relativen Bildungsgeschwindigkeit der Ester übereinstimmt. Er gab daher der Vermutung Ausdruck, dass die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester im Verhältnis zu der Bildungsgeschwindigkeit steht.

Während die späterhin angeführten Resultate der vorliegenden Arbeit die Ergebnisse der V. Meyerschen Untersuchungen für die Ester der Ortho- und Meta-Säuren bestätigten, zeigen erstere andererseits, dass sich die Gesetzmässigkeit nicht allgemein auf Säuren, die nicht isomer sind, ausdehnen lässt.

2. Darstellung des Materials.

Die Methylester der Ortho-, Meta- und Para-Toluylsäuren, Chlor-, Brom-, Nitro- und Jod-Benzoësäuren wurden dargestellt durch Auflösen von etwa 10 g Säure in Methylalkohol unter Zusatz einiger Gramm Schwefel- oder Salzsäure und Erhitzen dieser Lösung während einiger Stunden zum Sieden am Rückflusskühler. Der Ester wurde alsdann durch Wasser gefällt. Nach dem Ausäthern wurde die ätherische Lösung dreimal mit natronhaltigem Wasser geschüttelt und hierauf mit reinem Wasser gewaschen, zum Schluss gründlich, mindestens 12 Stunden lang, über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Ester, wenn er flüssig war, oder fest einen sehr niedrigen Schmelzpunkt zeigte, unter vermindertem Druck fraktioniert. Die auf diese Weise erhaltenen Ester zeigten nebenstehende Schmelz- und Siedepunkte.

Die festen Ester wurden umkrystallisiert aus Äther, Methylalkohol oder Ligroin; aus jedem dieser Lösungsmittel lassen sich leicht grosse, schön entwickelte Krystalle gewinnen. Die gegebenen Schmelzpunkte waren für alle drei Lösungsmittel absolut konstant. Fast alle diese Ester sind in reinem Zustande, farblose Substanzen. Die Meta- und

Ester	Gefunden		Bisher angegeben	
	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Schmelzpunkt	Siedepunkt
o-Toluylsäuremethylester	—	207—208° C.	—	—
m- „	—	214—215	—	—
p- „	34—35° C.	—	32° C.	—
o-Chlorbenzoësäure	—	229—230	—	—
m- „	21°	114° bei 18 mm	—	—
p- „	43—43·5°	—	42°	—
o-Nitrobenzoësäure	—	169° bei 19 mm	—	—
m- „	78—79°	—	70°	—
p- „	96°	—	96°	—
o-Brombenzoësäuremethylester	—	243—244° (unkorr.) 122° bei 17 mm	—	246—247° C.
m- „	31·5—32°	122·5° bei 15 mm	31—32°	—
p- „	79·5—80°	—	74°	—
o-Jodbenzoësäure	—	145—146° bei 16 mm	—	167° bei 25 mm
m- „	54—55°	149—150° bei 18 mm	—	—
p- „	114°	—	114°	—

Para-Nitrobenzoësäureester scheinen eine schwach gelbliche, in der pulverisierten Substanz kaum wahrnehmbare Färbung zu haben. Sie wurden durch 15 Minuten langes Kochen in methylalkoholischer Lösung mit Tierkohle nicht entfärbt. Der Ortho-Jodbenzoësäuremethylester färbte sich, dem Licht ausgesetzt, schwach gelb.

Einige Schmelzpunkte wichen, die des Para-Toluylsäure- und Para-Chlorbenzoësäureester weniger, die des Meta-Nitro- und Para-Brombenzoësäureester bedeutender von den in der Litteratur angegebenen Werten ab. Die Erhöhung dieser Schmelzpunkte ist gewiss der Reinheit der verwendeten Substanzen zuzuschreiben.

Nachstehend folgen die Analysen der bis jetzt noch nicht dargestellten Substanzen:

Analyse:

1. *o*-Nitrobenzoësäuremethylester:

0·2483 g Substanz lieferten bei 12° und 768 mm Druck 15·27 ccm N.

Berechnet für $C_6H_4 \mid NO_2 \mid COOCH_3$ = 7·73% N.

Gefunden: = 7·45% N.

2. *o*-Chlorbenzoësäuremethylester:

0·2013 g Substanz gaben 0·1680 $AgCl$.

Berechnet für $C_6H_4 \mid Cl \mid COOCH_3$ = 20·83% Cl.

Gefunden = 20·65% Cl.



3. *m*-Chlorbenzoësäuremethylester:
0·1885 g Substanz gaben 0·1564 $AgCl$.
Berechnet = 20·83 % Cl.
Gefunden = 20·52 % Cl.

4. *m*-Jodbenzoësäuremethylester:
0·2995 g Substanz lieferten 0·2662 AgJ.
Berechnet für $C_6H_4 \mid J \mid COOCH_3$ = 48·48 % J.
Gefunden = 48·03 % J.

5. *o*-Toluylsäuremethylester:
0·2071 g Substanz gaben 0·1288 g H_2O und 0·5439 g CO_2.

	Berechnet für $C_6H_4(CH_3)(COOCH_3)$	Gefunden
C	71·99	71·62 %
H	6·67	6·91 %

6. *m*-Toluylsäuremethylester:
0·2533 g Substanz gaben 0·1554 g H_2O und 0·6658 g CO_2.

	Berechnet für $C_6H_4(CH_3)(COOCH_3)$	Gefunden
C	71·99	71·68 %
H	6·67	6·82 %.

3. Methode und Apparat.

Apparat und Arbeitsmethode glichen den im ersten Teil beschriebenen. Ungefähr 50 g Ätzkalium wurden eine kurze Zeit lang in einer silbernen Schale im Schmelzen erhalten, sodann in einen Nickeltiegel gegossen und in einem Exsikkator abkühlen gelassen. Einige Gramm hiervon wurden rasch pulverisiert und in eine Methylalkohol enthaltende Flasche gethan, welche dann durch einen Glasstöpsel verschlossen und so lange geschüttelt wurde, bis das Ätzkali aufgelöst war, alsdann die Lösung rasch in ein mit der Bürette verbundenes Gefäss filtriert. Auf diese Weise entledigte man sich der kleinen Mengen kohlensauren Kalis, welche unaufgelöst blieben. Die Ätzkalilösung schützte man, wie üblich, vor erneuerter Kohlensäureaufnahme. Salzsäure von bekanntem Titer wurde zur Bestimmung des beim Anfang und Schluss eines Experimentes vorhandenen Ätzkalis verwendet. Der Methylalkohol war nicht acetonfrei.

4. Experimenteller Teil.

Der folgende Vorversuch sollte Aufschluss darüber geben, ob die von V. Meyer gefundenen Beziehungen zwischen Esterifizierung und Verseifung allgemein gültig seien. Ortho-Nitrobenzoësäuremethylester und Benzoësäuremethylester liessen eine sehr grosse Differenz in der Verseifungsgeschwindigkeit erwarten, die Mitte zwischen diesen beiden sollte Meta-Nitrobenzoësäuremethylester einnehmen.

Versuchsbedingungen:

1. Gewicht des Methylalkohols: 30 g, enthaltend 0·1762 g Ätzkali.

2. Temperatur: 25°. 3. Zeit: 70 Minuten.

4. Gewicht des Benzoësäuremethylesters: 0·32 g, des Ortho- und Meta-Nitrobenzoësäuremethylesters 0·42 g.

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 15.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Methylester von	ccm Salzsäure nötig zum Schlusse des Experiments	Vgl. Experim.[1]	Unterschied zwischen Kol. 2. und Kol. 3	ccm Salzsäure nötig zur Neutralisation des Ätzkaliums, das 100 % Ester entsprechen würde	Ester verseift %
Benzoësäure	7·2	8·8	1·6	6·58	24·3
o-Nitrobenzoësäure	6·4		2·4		36·5
m- „	5·9		2·9		44·1

Die beiden Nitrobenzoësäureester zeigen die von V. Meyer gefundene Gesetzmässigkeit, schienen aber viel schneller verseift zu werden, als der Benzoësäureester. Letzterer war von Kahlbaum bezogen worden; ein mit von mir dargestelltem, sorgfältig fraktioniertem Ester wiederholter Versuch lieferte die gleichen Resultate.

Die nun folgenden Versuche wurden unter Verhältnissen ausgeführt, die jenen bei der Untersuchung über den Einfluss des Molekulargewichts auf die Esterifizierungsgeschwindigkeit möglichst angepasst waren.

Zeit: 2 Stunden. Temperatur: 25°.

Gewicht des Methylalkohols: ca. 60 g, 1·16 g Atzkali enthaltend.

Die Menge der Ester stand untereinander im Verhältnis zu ihren Molekulargewichten. Im folgenden ist eine Zusammenstellung der Resultate angegeben.

Tabelle 16.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Methylester von	Gewicht nötig	Gewicht genommen	ccm von verwendeten Alkohol und *KOH*	ccm *HCl* nötig zur Neutralisat. zu Beginn des Experiments	ccm *HCl* nötig zur Neutralisat. am Schlusse des Experiments	Unterschied zwischen Kol. 5 und 6	ccm *HCl* nötig zur Neutralisat. des Ätzkali dem gen. Estergew. entsprechend	Ester verseift %
Benzoësäure	0·6377	0·6579	77·39	59·77	49·69	10·08	13·58	74·20
o-Toluylsäure	0·7033	0·7043	75·11	58·01	56·19	1·82	13·14	13·82
o-Chlorbenzoësäure	0·7993	0·7958	74·67	57·66	46·08	11·58	13·10	88·39
o-Nitrobenzoësäure	0·8486	0·8499	74·98	57·92	45·74	12·18	13·15	92·62
m- „	0·8486	0·8490	75·13	58·02	45·52	12·50	13·18	94·84
p- „	0·8486	0·8482	75·04	57·95	45·52	12·43	13·16	94·45
o-Jodbenzoësäure	1·2280	1·2306	75·10	57·99	49·53	8·46	13·17	64·24
Vgl. Experiment			70·00	57·93	57·93			

[1]) Vergl. Anmerkung auf Seite 234.

Diese Resultate liessen sich sicherlich nicht auf die einfache Annahme hin erwarten, dass die Verseifungsgeschwindigkeit eines Esters entweder in direktem oder umgekehrtem Verhältnis zu seiner Bildungsgeschwindigkeit stehen würde. Die Ester der Ortho-Toluylsäure und Ortho-Chlorbenzoësäure besitzen augenscheinlich eine sehr verschiedene Verseifungsgeschwindigkeit, während die Esterifizierungsgeschwindigkeiten, wie in Tabelle 8 bis 14 ersichtlich, nahezu identisch sind. Der Ester der Ortho-Nitrobenzoësäure verseift ausserordentlich rasch, der Benzoësäuremethylester weit langsamer, als erwartet werden konnte. Die einzige Übereinstimmung mit den Esterifizierungsresultaten ist bei den Estern der Ortho-Chlor- und Ortho-Jodbenzoësäure zu finden, welche in derselben Gesetzmässigkeit verseifen, in welcher die Säuren esterifizieren. Da jedoch die Werte für die Verseifung der Nitrobenzoësäureester beinahe gleich gross sind, dürfte der Versuch nicht geeignet sein, vergleichbare Werte für diese Ester zu liefern. Wie es scheint, werden die Ester der Meta- und Para-Säuren fast mit gleicher Geschwindigkeit verseift, die Ester der Ortho-Säure langsamer als jede der beiden, im Einklang mit den Esterifizierungswerten. Um besser vergleichbare Werte zu gewinnen, wurde der Versuch in der Weise wiederholt, dass der Ätzkaligehalt des Methylalkohols über die Hälfte verringert war. Weiter sollte dieser Versuch auch die Verseifungsgeschwindigkeit der Para-Ester vergleichen.

Die Zeit war, wie zuvor, zwei Stunden, die Temperatur 25°.

Resultate:

Tabelle 17.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Methylester von	Gewicht nötig	Gewicht genommen	ccm von verwendetem Alkohol und *KOH*	ccm *HCl* nötig zur Neutralisat. zu Beginn des Experiments	ccm *HCl* nötig zur Neutralisat. am Schlusse des Experiments	Unterschied zwischen Kol. 5 und 6	ccm *HCl* nötig zur Neutralisat. des Ätzkali dem gen. Estergew. entsprechend	Ester verseift %
Benzoësäure	0·6377	0·638	70·03	23·20	20·26	2·94	13·16	22·35
o-Toluylsäure	0·7033	0·7013	69·80	23·13	22·87	0·26	13·12	1·98
o-Nitrobenzoësäure	0·8486	0·8507	70·17	23·25	17·39	5·86	13·19	44·43
m- „	0·8486	0·8480	69·95	23·17	11·97	11·20	13·15	85·17
p- „	0·8486	0·8488	70·01	23·19	11·22	11·97	13·16	90·97
p-Toluylsäure	0·7033	0·7033	70·00	23·19	22·10	1·09	13·16	8·28
p-Chlorbenzoësäure	0·7993	0·7996	70·02	23·19	19·79	3·40	13·16	25·84
p-Brom- „	1·0080	1·0081	70·01	23·19	19·75	3·44	13·16	26·14
p-Jod- „	1·2280	1·2283	70·01	23·19	19·72	3·47	13·16	26·37

Diese Resultate stimmen ganz gut überein mit dem, was aus den vorhergehenden Bestimmungen erwartet werden konnte. Der Ester der

Meta-Nitrobenzoësäure scheint hier entschieden langsamer als der Ester der Para-Säure zu verseifen. Dies ist von Interesse angesichts der Thatsache, dass die Esterifizierungsbeziehungen, wie oben angegeben, nicht ohne besondere Schwierigkeit festgestellt werden konnten. Die ausserordentliche Geschwindigkeit und die ebenso ausgeprägte Langsamkeit, mit welcher einerseits die Ester aller Nitrobenzoësäuren, andererseits die der Toluylsäure verseifen, ist sehr gut aus den Zahlen der Tabelle ersichtlich. Die Gesetzmässigkeiten werden völlig durch die in den folgenden Tabellen verzeichneten Werte bestätigt. Die Beziehungen unter den Verseifungswerten der Para-Chlor-, Brom- und Jodbenzoësäureester scheinen ziemlich gleich zu sein; jedoch können die Resultate bei den Chlor- und Jodestern kaum als sicher angesehen werden, da schon eine ganz geringe Temperaturschwankung während des Erhitzens die beim Titrieren gefundene Differenz von 0·07 ccm Salzsäure verursacht haben könnte. Bemerkenswert ist, dass der Verseifungswert für den Benzoësäureester niedriger ist, als der für irgend einen anderen derselben.

Unter sonst gleichen Bedingungen wurde für die folgende Versuchsreihe die Zeit auf 65 Minuten festgesetzt. Sie sollte hauptsächlich Auskunft geben, ob die Ester der anderen Meta- und Para-Säuren mit denjenigen der Nitrobenzoësäuren gleiche Gesetzmässigkeit beim Verseifen zeigten, ferner ob die zwischen den Ortho- und Meta-Estern gefundenen Beziehungen sowohl bei den Chlor-, als bei den Nitroestern wiederkehren würden. Es folgen die Resultate:

Tabelle 18.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Methylester von	Gewicht nötig	Gewicht genommen	ccm *HCl* nötig zur Neutralisat. am Schlusse des Experiments	ccm *HCl* nötig zur Neutralisat. des Vergleichs-Experiments	Unterschied zwischen Kol. 4 und 5 zeigt Verseifungs-Verhältnisse	ccm *HCl* nötig zur Neutralisat. des *KOH*, entsprechend dem verwendeten Estergewicht	% Ester verseift
Benzoësäure	0·6377	0·6377	24·85	27.76	2·91	20·90	13·93
o-Chlorbenzoësäure	0·7993	0·7993	24·48		3·28		15·70
m- „	„	„	22·00		5·76		27·56
p- „	„	„	24·30		3·46		16·56
m-Brombenzoësäure	1·0080	1·0080	22·65		5·11		24·45
p- „	„	„	24·25		3·51		16·80

Die Resultate sind genau, wie zu erwarten war, ausgefallen, wenn man die Werte in Tabelle 16 und 17 in Betracht zieht. Es war vorauszusehen, dass die Verseifungswerte für die Ester der Brom- und Jodbenzoësäuren denjenigen der entsprechenden Chlorbenzoësäureester genau analog sein würden. Dieses wird in den folgenden Tabellen bestätigt.

Zwei weitere unter denselben Bedingungen verlaufene Versuchsreihen sollten die Frage entscheiden, ob zwischen Esterifizierungs- und Verseifungsgeschwindigkeit der Ortho-Chlor-, Brom- und Jodbenzoësäuren, resp. ihrer Ester eine Gesetzmässigkeit zu konstatieren sei. Die Versuchstemperatur war 25°.

Tabelle 19.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Methylester von	Gewicht nötig	Gewicht genommen	ccm *HCl* nötig zur Neutralisat. am Schlusse des Experiments	ccm *HCl* nötig zur Neutralisat. des Vergleichs-Experiments	Unterschied zwischen Kol. 4 und 5 zeigt Verseifungs-Verhältnisse	ccm *HCl* nötig zur Neutralisat. des *KOH* entsprechend dem verwendeten Estergewicht	% Ester verseift
Benzoësäure	0·6377	0·6391	17·35	19·75	2·40	20·94	11·47
o-Toluylsäure	0·7033	0·7026	19·18	19·69	0·51	20·87	2·44
o-Chlorbenzoësäure	0·7993	0·7993	16·85	19·71	2·86	20·90	13·69
o-Nitro- „	0·8486	0·8486	13·46	19·71	6·25	„	29·90
o-Brom- „	1·0080	1·0080	17·50	„	2·21	„	10·58
o-Jod- „	1·2280	1·2280	18·20	„	1·51	„	7·23
Vgl. Experiment (40 ccm der Lösung)			19·71				

Tabelle 20.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Benzoësäure	0·6377	0·6382	16·37	18·27	1·90	20·91	9·09
o-Toluylsäure	0·7033	0·7041	17·68	„	0·59	20·92	2·82
o-Chlorbenzoësäure	0·7993	0·7993	15·65	18·25	2·60	20·90	12·45
o-Brom- „	1·0080	1·0080	16·15	„	2·10	„	10·05
o-Jod- „	1·2280	1·2280	16·81	„	1·44	„	6·89
Vgl. Experiment (40 ccm der Lösung)			18·25				

Fig. 11.

Beide Versuchsreihen sind miteinander vergleichbar. Die etwas niedrigeren Werte im Versuch 2 rühren von einem geringeren Ätzkaligehalt des verwendeten Methylalkohols her. Die ausserordentlich hohe Zahl für die Verseifungsgeschwindigkeit des Ortho-Nitrobenzoësäureesters zeigt sich deutlich, desgleichen die verhältnismässig geringe Verseifungsgeschwindigkeit des Ortho-Toluylsäureesters.

Der nächste Versuch stellt eine Gesetzmässigkeit in den Verseifungswerten bei den 3 Toluylsäureestern fest, doch sind die Werte für die 3 Ester so wenig voneinander verschieden, dass die Zahlen nicht als absolut sicher gelten können.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Methylester von	Gewicht nötig	Gewicht genommen	ccm *HCl* nötig zur Neutralisat. am Schlusse des Experiments	ccm *HCl* nötig zur Neutralisat. des Vergleichs-Experiments	Unterschied zwischen Kol. 4. und Kol. 5.	ccm *HCl* nötig zur Neutralisat. des *KOH*, entsprechend dem verwendeten Estergewicht	Ester verseift %
o-Toluylsäure	0·7033	0·7033	26·45	27·65	1·20	20·90	5·74
m- „	„	„	26·30		1·35		6·46
p- „	„	„	26·35		1·30		6·22
Vergl. Experiment			27·65				

Eine ähnliche Gesetzmässigkeit, wie die Ortho-Chlor-, Brom- und Jodbenzoësäureester zeigen auch die isomeren Meta-Verbindungen in ihren Verseifungswerten.

Die folgende Versuchsreihe liefert den Beweis.

Zeit: 65 Minuten.

Gewicht des Methylalkohols: 52·5 ccm, 0·2498 g Ätzkali enthaltend.

Gewicht der Ester: $^3/_4$ der in den übrigen Versuchen verwendeten Menge.

Tabelle 21.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Methylester von	Gewicht nötig	Gewicht genommen	ccm *HCl* nötig zur Neutralisat. am Schlusse des Experiments	ccm *HCl* nötig zur Neutralisat. des Vergleichs-Experiments	Unterschied zwischen Kol. 4. und Kol. 5.	ccm *HCl* nötig zur Neutralisat. des *KOH*, entsprechend dem verwendeten Estergewicht	Ester verseift %
Benzoësäure	0·4783	0·4783	17·70	19·85	2·15	15·67	13·72
m-Chlorbenzoësäure	0·5995	0·5995	16·00		3·85		24·57
m-Brom- „	0·7560	0·7560	16·35		3·50		22·34
o-Jod- „	0·9210	0·9210	18·75		1·10		7·02
m-Jod- „	„	„	16·65		3·20		20·42
p- „	„	„	17·59		2·26		14·42
Vergl. Experiment	52·5 ccm		19·85				

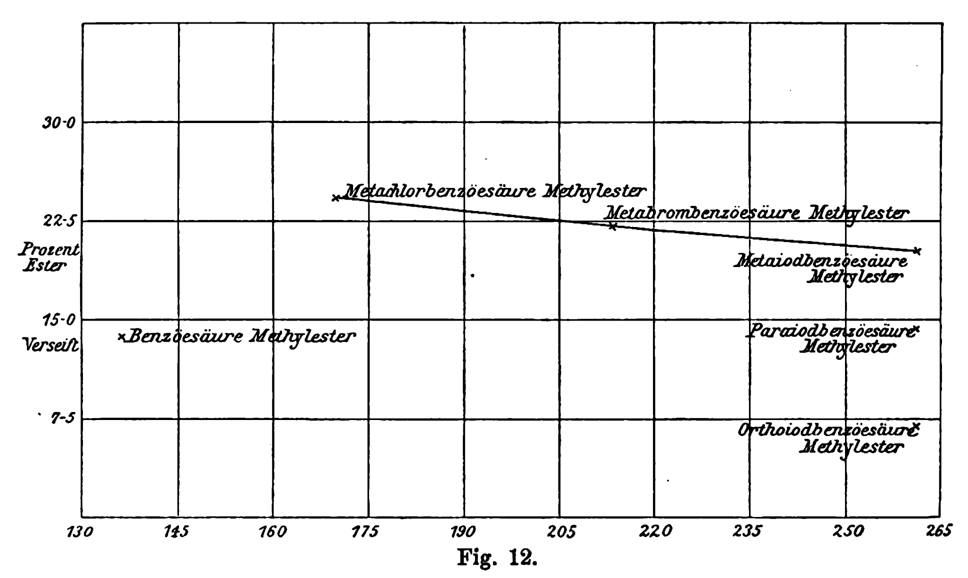


Fig. 12.

Der letzte Versuch beschäftigt sich mit 2 Para-Estern, dem Toluylsäure- und Nitrobenzoësäureester, deren Verseifungszahlen die grösste Differenz zeigen. Da auch die Werte für Meta- und Para-Brombenzoësäureester mit bestimmt sind, so sind die beiden letzten Tabellen bis zu einem gewissen Grade miteinander vergleichbar.

Zeit: 70 Minuten.

Tabelle 22.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Methylester von	Gewicht nötig	Gewicht genommen	ccm HCl nötig zur Neutralisat. am Schlusse des Experiments	ccm HCl nötig zur Neutralisat. des Vergleichs-Experiments	Unterschied zwischen Kol. 4 und 5	ccm HCl nötig zur Neutralisat. des KOH, entsprechend dem verwendeten Estergewicht	% Ester verseift
p-Toluylsäure	0·7033	0·7036	28·00	29·16	1·16	20·90	5·55
p-Nitrobenzoësäure	0·8486	0·8486	12·43	29·15	16·72		80·02
m-Brom- „	1·0080	1.0080	23·20	„	5·95		28·47
p- „ „	„	„	25·41	„	3·74		17·89
Vgl. Experiment	70 ccm		29·15				

Sämtliche Resultate, mit Ausnahme der Zahlen für den Benzoësäuremethylester, zeigen genau die Gesetzmässigkeit in der Verseifungsgeschwindigkeit, wie sie aus den Untersuchungen im ersten Teil der vorliegenden Arbeit und aus dem Gesetz Victor Meyers über die Verseifungsgeschwindigkeit bei den Ortho-Säuren zu erwarten war.

Eine graphische Darstellung zeigt die Ergebnisse der Arbeit besonders gut.

Die Anwendung des Elektrometers als Indikator beim Titrieren von Säuren und Basen.

Von

Wilhelm Böttger.

(Mit 10 Figuren im Text.)

Inhalt:

1. Einleitung.

In der Acidimetrie und Alkalimetrie spielen die Indikatoren eine wichtige Rolle. Für die Anwendbarkeit eines Körpers als Indikator ist sowohl die Natur desselben als auch diejenige der Säure, bezw. der Basis, welche verglichen werden sollen, massgebend. Die elektrolytische Dissociationstheorie hat hierüber, wie in vielen anderen Fällen, Klarheit gebracht, und es lässt sich nach den Ausführungen von Prof. Ostwald[1]) von vornherein sagen, welchen Indikator man zur Erkennung der Neutralität in jedem speziellen Falle anzuwenden hat.

Als Neutralisationsvorgang bezeichnen wir den Vorgang der Vereinigung von Wasserstoff- und Hydroxylionen zu nicht dissociiertem Wasser nach dem Schema:

$$H^{\cdot} + OH' = H_2O.$$

Da nämlich Wasser in ausserordentlich geringem Grade in die beiden Ionen gespalten ist, erfolgt dieser Vorgang praktisch vollständig in der angegebenen Weise. Das Produkt der Wasserstoff- und Hydroxylionen hat für Wasser und saure oder alkalische Lösungen einen konstanten Wert, welcher durch Zusatz geringer Mengen anderer Stoffe nicht merklich geändert wird, so dass, wenn, wie in einer Säurelösung die Konzentration der Wasserstoffionen n mal so gross als diejenige im Wasser ist, die Konzentration der Hydroxylionen n mal so klein sein muss.

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) I. Bd., 799 und Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie S. 104 ff.



Durch Zusatz eines Indikators wird nun bezweckt, bei einem Neutralisationsvorgange das Vorwalten der Wasserstoff- oder Hydroxylionen zu erkennen. Der Indikator muss mit Wasserstoff- oder Hydroxylionen reagieren, selbst also diese oder jene abspalten. Das Erkennen geschieht durch Änderung der Farbe, welche mit einer Änderung des Dissociationszustandes des Indikators — dem Übergang nicht dissociierter Molekeln des Indikators in den Zustand der Ionen oder umgekehrt — verbunden ist. Bezüglich der Vorgänge in den einzelnen Fällen verweise ich auf oben genannte Werke, sowie auf spätere Stellen in dieser Arbeit.

Ein Indikator wird in einem gegebenen Falle um so brauchbarer sein, je plötzlicher und intensiver dieser Farbenwechsel erfolgt, was ausser von der Natur und der Dissociationskonstanten des Indikators auch von der „Stärke" der Säure und Basis abhängt.

Für schwache wenig dissociierte Säuren und Basen giebt es nun entweder keinen Indikator oder der Umschlag erfolgt infolge Hydrolyse nicht so scharf, dass mit Sicherheit das Ende des Neutralisationsvorganges erkannt werden kann. Beispiele hierfür bieten Phosphor-, Arsensäure und Anilin; bei diesen wird davon des nähern die Rede sein.

Vor der Anwendung dieser durch einen Farbenwechsel den Neutralitätspunkt angebenden Indikatoren müsste ohne Zweifel eine Methode den Vorzug verdienen, welche gestattet, mit Hilfe einer bequem und genau beobachtbaren Grösse die Änderung der Konzentration der Wasserstoff-, bezw. Hydroxylionen — denn von diesen hängt der Grad der Acidität oder Alkalität ab — zu verfolgen. Ein solches Mittel besteht darin, dass man die Änderung der elektromotorischen Kraft einer Kombination aus zwei gleich beschaffenen Wasserstoffelektroden und zwei untereinander verbundenen, anfangs in Bezug auf Wasserstoffionen gleich konzentrierten Lösungen beim Neutralisieren der Säure in der einen Lösung ermittelt; denn es lässt sich erwarten, wie später gezeigt werden wird, dass in der Nähe des Punktes gleicher Konzentration von Wasserstoff- und Hydroxylionen eine geringe Konzentrationsverminderung jener eine beträchtliche Vermehrung der elektromotorischen Kraft zur Folge haben wird.

Diese Arbeit ist im physikalisch-chemischen Laboratorium mit Genehmigung des Herrn Prof. Ostwald auf Anregung des Herrn Privatdozent Dr. Paul ausgeführt worden. Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. Ostwald für die dankenswerten Ratschläge und das freundliche Entgegenkommen, Herrn Dr. Paul für die Unterstützung meinen Dank

auszusprechen. Herrn Dr. Luther bitte ich gleichfalls, für das gewidmete Interesse meinen Dank entgegenzunehmen.

2. Theoretisches über die zu Grunde gelegte Methode.

Bevor auf die Untersuchung der Frage, inwieweit dieses Verfahren zur Titration von Säuren und Basen geeignet erscheint, eingegangen wird, sei erwähnt, dass Behrend[1]) sich einer im Prinzip gleichen Methode zur Bestimmung von Quecksilber bediente. Der Typus der Kette war folgender:

Quecksilber | Merkuronitrat—Merkuronitrat | Quecksilber.

Bei gleicher Konzentration des Elektrolyts ist die Kombination stromlos. Wird in der einen Flüssigkeit durch Zusatz von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure, wodurch die betreffende Halogenverbindung ausgefällt wird, die Konzentration und damit der osmotische Druck der Merkuroionen vermindert, so kommt ein von der verdünnten zur konzentrierten Lösung in der Kette fliessender Strom zu stande. Die Potentialdifferenz wird um so grösser, je grösser der Unterschied der osmotischen Drucke der $Hg^{\cdot}$-Ionen in den beiden Lösungen ist, und es erfolgt ein rasches Ansteigen der elektromotorischen Kraft, wenn die Konzentration der $Hg^{\cdot}$-Ionen auf den Betrag wie z. B. in einer Quecksilberchlorürlösung gelangt.

Nach den Darlegungen von Ostwald[2]) und den Untersuchungen von Neumann[3]) und Smale[4]) verhält sich eine mit Platin- oder Palladiumschwarz überzogene Platinelektrode, welche von Wasserstoff umgeben ist und teilweise in einen Elektrolyt taucht, wie eine Wasserstoffelektrode. Diese Elektrode ist ferner von Ostwald und Arrhenius zur Berechnung der Wasserstoffionenkonzentration im Wasser und damit seiner elektrolytischen Dissociationskonstante aus der elektromotorischen Kraft der Kette:

Platin—Wasserstoff | Säure—Alkali | Wasserstoff—Platin

benutzt worden. Der gefundene Wert $\sqrt{K}$ steht in guter Übereinstimmung mit den nach anderen Methoden bestimmten und von Bredig[5]) zusammengestellten Werten, welche ich hier folgen lasse:

---

[1]) Diese Zeitschr. 11, 466 (1893).
[2]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 1, 895.
[3]) Diese Zeitschr. 14, 193 (1894).
[4]) Diese Zeitschr. 14, 575 (1894).
[5]) Diese Zeitschr. 11, 829 (1893).

Arrhenius-Bredig: aus der Konstante des Anilins und dem Verhältnis dieser und der des Wassers $\sqrt{K} = 0{\cdot}6 \times 10^{-6}$.

Kohlrausch: aus der Leitfähigkeit des reinsten Wassers bei 25° $0{\cdot}6 \times 10^{-6}$.

Ostwald: aus der elektromotorischen Kraft der obigen Kette $0{\cdot}2 - 0{\cdot}9 \times 10^{-6}$.

Wijs[1]): aus der Katalyse des Methylacetats $0{\cdot}1 \times 10^{-7}$.

Arrhenius und Shields[2]): aus der Hydrolyse des Natriumacetats $1{\cdot}1 \times 10^{-7}$.

Das Potential, welches sich an einer in einen Elektrolyt mit demselben Kation, bezw. Anion tauchenden Elektrode ausbildet, kann nach der osmotischen Theorie von Nernst[3]) berechnet werden.

$$\pi = \frac{0{\cdot}0002\, T}{n_0} \log \frac{P}{p} \text{ Volt.}$$

n_0 bedeutet die Anzahl positiver oder negativer Ladungen, welche das Ion besitzt, P den elektrolytischen Lösungsdruck und p den osmotischen Druck der in Frage kommenden Ionen. Der Faktor 0·0002 enthält die Gaskonstante R in elektrischen Einheiten, die Faradaysche Konstante und den Modulus der Briggschen Logarithmen.

P ist nach den Untersuchungen von Neumann, welcher die Werte für Metalle aus ihrer Potentialdifferenz in normaler Lösung eines das Metall als Ion enthaltenden Salzes bei Zimmertemperatur unter Berücksichtigung des Dissociationsgrades des Salzes in Atmosphären berechnete und dementsprechend eine absolute Spannungsreihe aufstellte, eine von der Natur des Metalles abhängige Grösse. Wasserstoff unter Atmosphärendruck ist auch in diese Reihe gestellt worden und befindet sich zwischen Blei und Kupfer; er wird durch Blei verdrängt und bringt Kupfer zur Abscheidung. Der Gasdruck des Wasserstoffs lässt sich jedoch — theoretisch beliebig, praktisch aber nur bis zu endlichem Grade[4]) — vermehren oder vermindern und es ist möglich, die Stellung des Wasserstoffs in jener Reihe zu verschieben. Durch diese Bemerkungen will ich besonders auf das metallische Verhalten des Wasserstoffs hinweisen. Im Falle gleichen Druckes und verschiedener Konzentrationen desselben Elektrolytes an den beiden Elektroden berechnen sich die Potentialdifferenzen π_1 und π_2 zu:

[1]) Diese Zeitschr. 11, 493 (1893).

[2]) Diese Zeitschr. 11, 827 (1893).

[3]) Diese Zeitschr. 4, 247 (1889).

[4]) Nernst und Tammann, Diese Zeitschr. 9, 1 (1892).

$$\pi_1 = 0{\cdot}0002\, T \log \frac{P}{p_1}$$

$$\pi_2 = 0{\cdot}0002\, T \log \frac{P}{p_2}.$$

Die Differenz zwischen den beiden Potentialsprüngen — die Spannung der Kette — ist sonach

$$\pi = (\pi_1 - \pi_2) = 0{\cdot}0002\, T\left(\log \frac{P}{p_1} - \log \frac{P}{p_2}\right)$$

$$\pi = 0{\cdot}0002\, T \log \frac{p_2}{p_1}.$$

Die Potentialdifferenz ist somit — von Flüssigkeitsströmen vorläufig abgesehen — ausser von der absoluten Temperatur nur von dem Verhältnis der osmotischen Drucke in den beiden Lösungen abhängig. Diesen sind die Konzentrationen c_1 und c_2 der Ionen proportional.

Wird in einer Lösung c_1 immer kleiner gemacht durch Zusatz von OH'-Ionen, wodurch die $H^{\cdot}$-Ionen „neutralisiert" werden, so wird die Potentialdifferenz proportional dem Logarithmus von $\frac{c_2}{c_1}$ wachsen, und sie wird sich einem bestimmten Werte nähern, wenn neben c_2 auch c_1 bekannt ist, d. h. wenn etwa die Konzentration der Wasserstoffionen in der verdünnten Lösung gleich derjenigen im Wasser geworden ist. Ein weiterer Zusatz von Alkali bewirkt eine beträchtliche Vermehrung der Hydroxylionen und somit eine gleiche Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration unter Bildung von Wasser; denn das Produkt beider hat, wie oben erwähnt, einen konstanten Wert. Es findet also auch dann noch eine schnelle Zunahme der Potentialdifferenz statt, welche bis ins Unbegrenzte wachsen würde, wenn es möglich wäre, die Wasserstoffionen in der Lösung zu vernichten. Die Erfahrung bestätigt dies auch vollkommen; wie weiter unten gezeigt werden wird, findet auch nach der mit den bisher gebräuchlichen Mitteln erkannten Neutralisation noch eine rapide Steigerung der Potentialdifferenz statt. Die Zunahme wird aber allmählich geringer, und die Potentialdifferenz nähert sich asymptotisch dem Grenzwerte.

Um noch anderweitige Vorgänge erörtern zu können, welche sekundären Einfluss auf die Spannung der Kette haben, erwähne ich an dieser Stelle die verwendete Anordnung, auf deren genaue Beschreibung ich zurückkommen werde. In zwei Bechergläser werden bekannte Mengen einer Säure gebracht, die Flüssigkeiten durch einen mit äquivalenter Lösung des betreffenden Salzes gefüllten und an den beiden Seiten mit Blase verschlossenen Heber verbunden, und in beide wird je eine mit

Wasserstoff umgebene Elektrode getaucht. Die Anordnung soll anfangs stromlos sein und war es auch in den meisten Fällen. Wurde nun zur Flüssigkeit in dem einen Becherglase Natronlauge hinzugesetzt, so bildete sich eine Potentialdifferenz aus, deren Grösse in der angegebenen Weise von dem Verhältnis der Wasserstoffionen-Konzentrationen abhängig ist. Die in die verdünnte Lösung tauchende Elektrode wird zur Anode, indem an dieser Wasserstoff aus dem neutralen in den elektrischen Ionenzustand übergeht. Da positive und negative Elektrizität in gleicher Menge entstehen müssen, bildet sich an der Berührungsfläche von Elektrode und Elektrolyt eine Doppelschicht aus, welche dem Lösungsdruck entgegenwirkt, und deren Grösse von dem Verhältnis $\frac{P}{p}$ abhängt. An der anderen Elektrode spielt sich der umgekehrte Vorgang ab, es wird gasförmiger Wasserstoff abgeschieden, die Flüssigkeit negativ, die Elektrode positiv elektrisch geladen; sie wird zur Kathode. Ganz die gleichen Betrachtungen gelten für den umgekehrten Fall der Titration von Basen mit Säuren. Auch für diesen Zweck lassen sich Wasserstoffelektroden verwenden. Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass die Elektrode, welche in diejenige Flüssigkeit taucht, zu der Wasserstoffionen gefügt werden, zur Kathode, die in die basische Lösung tauchende zur Anode wird.

Ausser den Potentialdifferenzen, deren Entstehung an die Berührungsstelle der Elektroden mit dem Elektrolyt gelegt wird, kommen noch elektromotorische Kräfte kleinerer Grössenordnung in Betracht, welche von der Diffusion der Flüssigkeiten an der Berührungsfläche herrühren, sog. Flüssigkeits- oder Diffusionsspannungen.

Berühren sich zwei Flüssigkeiten von gleicher Gesamt-, aber verschiedener Partialkonzentration der Ionen, so findet eine allmähliche Vermischung durch Diffusion statt, es wandern die Ionen von Orten höheren zu Orten niederen osmotischen Druckes. Infolge der verschiedenen Geschwindigkeit der einzelnen als freie Teilchen sich bewegenden Ionen, mit welcher der Ausgleich stattfindet, nimmt die verdünnte Lösung, — hier Salzlösung — die Elektrizität des schneller wandernden Ions an. Die Theorie dieser Flüssigkeitsströme ist von Nernst und Planck[1]) gegeben worden.

Die sich zwischen Säure-Salz und Salz-Alkali ausbildenden Potentialdifferenzen sind zu den beobachteten zu addieren, wenn diese mit den berechneten verglichen werden sollen, da die Salzlösung gegenüber der Säure positiv und gegenüber dem Alkali negativ geladen wird, die Rich-

[1]) Nernst, Diese Zeitschr. 2, 613 (1888); 4, 139 (1889). — Planck, Wied. Ann. 39, 161 (1890); 40, 561 (1890).

tung also entgegengesetzt derjenigen des Konzentrationsstromes ist. Nernst[1]) hat die Werte der von der Vermischung der sich berührenden Flüssigkeiten herrührenden Potentialdifferenzen bei der Kombination:

Wasserstoffelektrode | Säure-Salz-Alkali | Wasserstoffelektrode

nach der Planckschen Formel[2]) berechnet und gefunden für

Normal-Salzsäure | $^1/_2$-normal-Chlornatrium — 0·0392 Volt
$^1/_2$ Norm.-Chlornatrium | Normal-Natronlauge — 0·0262 „ .

Bei meinen Versuchen wird der Wert nie erreicht, sondern mag im höchsten Falle 0·05 — 0·06 Volt betragen.

Die Gründe, aus welchen im folgenden auch diese Potentiale nicht in Rücksicht gezogen wurden, sind die folgenden.

1. Es kommt hier nicht auf die absoluten Werte der Potentialdifferenzen, sondern nur auf die Unterschiede an.

2. Es ist nicht möglich, den Wert der Diffusionsspannung in jedem Momente der Titration auch nur einigermassen genau zu ermitteln. Eine annähernd genaue Rechnung ist nicht ohne einen unverhältnismässig grossen Aufwand von Zeit zu führen und aus dem vorher genannten Grunde unterblieben.

3. Massgebend ist ferner der Umstand, dass, so lange die in Bezug auf $H^{\cdot}$-Ionen verdünnte Lösung noch sauer reagiert, auch hier die Wasserstoffionen in die Salzlösung diffundieren und daher eine positive Ladung bewirken werden. Dadurch wird besonders am Anfange der Titration die Spannung: Säure-Salz nahezu aufgehoben oder doch vermindert, so dass in der Nähe des Neutralisationspunktes nur der Potentialsprung Säure-Salz in Rechnung zu ziehen sein würde. In dem Masse als die Konzentration der OH'-Ionen zunimmt, wird der Fehler vergrössert, indem diese in die Salzlösung diffundieren und dieselbe negativ laden.

In der That habe ich diese Vorgänge beobachten können. Färbte ich die schwach alkalisch gemachte Salzlösung im Heber durch Zusatz von etwas Phenolphtaleïn rot, so trat, bald nachdem der Heber in die Bechergläser getaucht worden war, von beiden Seiten ausgehend, Entfärbung ein, während später in dem mit der basischen Lösung in Berührung stehenden Schenkel die rote Farbe wieder auftrat.

Die von Worm Müller[3]), welcher schon mit Säure-Alkali-Ketten arbeitete, gemachte Beobachtung, dass durch Anwendung von Blase eine

[1]) Diese Zeitschr. 14, 155 (1894).
[2]) Wied. Ann. 40, 560 (1890).
[3]) Pogg. Ann. 140, 114 (1870).

Potentialdifferenz bedingt wird, ist ausser Acht gelassen worden, weil dieselben sich teilweise aufheben oder wegen ihrer Grösse nicht in Betracht kommen.

Die schliesslich noch zu erörternde Frage, ob sich das Gleichgewicht zwischen Wasserstoffgas und Wasserstoffionen so schnell herstellt, dass die Verwendung dieser Methode zur Bestimmung des Neutralisationspunktes von Säuren und Basen möglich ist, wird durch zahlenmässige Belege bei den einzelnen Versuchen bejaht werden.

3. Elektroden.

Auf den Rat von Herrn Prof. Ostwald wurden mit Palladium überzogene Goldelektroden verwendet. Die Goldbleche waren an einem Platindraht befestigt und dieser in die enge Röhre des nach Angabe des Herrn Dr. Paul angefertigten und durch Figur 1 dargestellten Rührers eingeschmolzen. Der glockenförmig erweiterte, unten mit zwei Füssen versehene Teil dient zur Aufnahme von Wasserstoff. Das Überziehen mit Palladium geschah auf elektrolytischem Wege unter Benutzung von zwei Akkumulatoren und ohne Einschaltung von besonderem Widerstand.

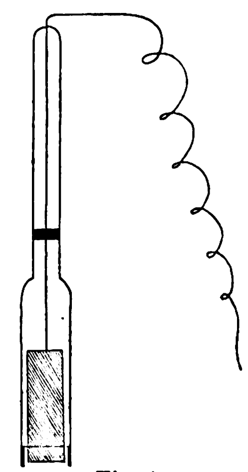


Fig. 1.

Als Elektrolysierflüssigkeit diente eine ca. zweiprozentige Palladiumnitratlösung. Durch sorgfältiges Auswaschen mit warmem Wasser gelingt es sehr bald, Elektroden von der Beschaffenheit zu erhalten, dass zwei in gleich konzentrierte Säure getauchte keine Potentialdifferenz aufweisen, die im allgemeinen grösser ist als 0·003 Volt. Während ich dieselben früher in Wasser aufbewahrte, wodurch gleichzeitig die anhaftenden Flüssigkeiten ausgewaschen wurden, erkannte ich es im Laufe der Versuche für zweckmässig, die Elektroden in ein Becherglas über angefeuchtetes Filtrierpapier zu stellen und vor jedem Versuche gut auszukochen, weil das Palladium nicht sehr fest haftete und im ersteren Falle der Überzug sich an einzelnen Stellen loslöste.

Der Wasserstoff wird vom Palladium bei der sehr feinen Verteilung rasch aufgenommen und kann nicht sehr tief eindringen, weil Gold für denselben kein Diffusionsgebiet ist. Nach Versuchen von Root[1]) im Helmholtzschen Laboratorium findet nämlich, wenn Wasserstoff elek-

[1]) Pogg. Ann. 9, 416 (1876).

trolytisch auf Platin abgeschieden wird, eine langsame Diffusion aus den äusseren Schichten in das Innere statt [1]). Dies hat zur Folge, dass der Druck des Gases in der Elektrode sich langsam ändert. Die Resultate der Versuche mit blanken Platinelektroden und gasförmigem Wasserstoff waren nicht hinreichend deutlich. Es ist aber anzunehmen, dass, wenn Platin mit Palladiumschwarz überzogen ist, welches Wasserstoff weit schneller und in grösseren Quantitäten aufnimmt, die Verminderung der Konzentration des Wasserstoffs an der Oberfläche deutlicher hervortritt. Bei Verwendung eines Materials, welches, wie Gold, für Wasserstoff kein Diffusionsgebiet ist, bleibt das Gas nur in den oberen Schichten und übt einen konstant bleibenden Druck aus, da etwaige Druckunterschiede zwischen dem okkludierten und dem im Wasser gelösten Wasserstoff (es überzieht die Elektroden eine wässrige Lösung von Wasserstoff) rasch ausgeglichen werden. Findet dagegen Diffusion aus dem Palladium in das Innere des Materials statt, so werden so lange Schwankungen im Druck und damit auch in den Potentialdifferenzen auftreten können, bis das Innere keinen Wasserstoff mehr aufzunehmen vermag. Da der Vorgang aber sehr langsam erfolgt, wird dieser Zustand erst nach sehr langer Zeit erreicht.

Zahlenmässige Belege für das verschiedene Verhalten solcher Elektroden kann ich deshalb nicht angeben, weil ich nach wenigen Vorversuchen mit Platin-Palladiumelektroden, nur solche aus Gold verwendete. Immerhin habe ich beobachtet, dass die letzteren sich besser bewährten.

Ausser mit diesen Elektroden wurden noch einige Versuche gemacht mit solchen aus Palladiumblech, welche elektrolytisch mit Wasserstoff beladen waren und direkt in die Säure tauchten. Abgesehen von dem Umstande, dass es schwierig war, die Elektroden auf gleiches Potential zu bringen, erwiesen sie sich deswegen unbrauchbar, weil die Werte während der Beobachtung ausserordentlich schwankten und die Potentialdifferenz nicht den halben Wert erreichte von der derselben Kombination mit den anderen Elektroden. Zum Beispiel fand in der Nähe des Neutralisationspunktes oder besser gesagt, beim Übergang aus saurer in alkalische Reaktion eine Zunahme der Spannung um 0·100 Volt statt, während die mit Palladium überzogenen und mit gasförmigem Wasserstoff in Berührung stehenden Goldelektroden eine solche von 0·35 Volt zeigten.

Es kann dies auf die obenerwähnte Bewegung des Wasserstoffs in der Elektrode zurückgeführt werden. Wegen der grossen Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff wird die Diffusion in höherem Grade eintreten

[1]) Diese Beobachtung ist auch schon von Crova, Fortschr. d. Physik 20, 480 (1864) gemacht worden.

und der Gasdruck erheblichere Schwankungen aufweisen. Ist der Wasserstoff an der Oberfläche verbraucht, so wird wieder Gas aus dem Innern nachdringen und der Gasdruck allmählich zunehmen. Das Entgegengesetzte gilt für den Vorgang an der anderen Elektrode, der abgeschiedene Wasserstoff dringt nur allmählich in das Innere und erreicht langsam einen konstanten Wert.

4. Apparate, Methoden und Präparate.

Die Messung der elektromotorischen Kräfte geschah nach der Poggendorf-Ostwaldschen Kompensationsmethode. Die Schaltung wird durch Fig. 2 erläutert.

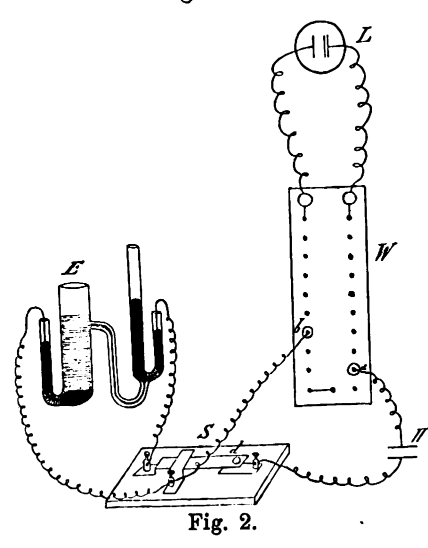


Fig. 2.

Das Arbeitselement L ist mit dem Widerstandskasten W, welcher einen Widerstand von 1000 Ohm enthält, verbunden. Es ist nun die Einrichtung getroffen, dass alle dekadischen Bruchteile des Widerstandes von 1000 bis 10 Ohm abgezweigt und dementsprechend alle Bruchteile bis $^1/_{100}$ der Klemmspannung, welche längs des ganzen Widerstandes abfällt, zum Kompensieren verwendet werden können. Die zu messende Kette π wird gegen L geschaltet. In diesem Stromkreis befindet sich der Schlüssel S. Durch ihn ist die Verbindung mit dem Elektrometer hergestellt und zwar so, dass das letztere immer in sich geschlossen ist und durch einen Druck auf den Taster d der Schluss des Kreises E, b, a, π, E bewirkt werden kann. Erfolgt in der durch ein Mikroskop beobachteten Kapillare des Elektrometers keine Veränderung der Stellung des Quecksilberfadens, so ist die Potentialdifferenz der Kette π gleich der von L abgezweigten. Im anderen Falle sind die Stöpsel von W so lange zu verändern, bis zwischen zwei Stellungen Ausschläge in entgegengesetztem Sinne erfolgen. Aus der Grösse der letzteren nach Teilen der am Okular des Mikroskops angebrachten Skala kann derjenige Widerstand durch Rechnung ermittelt werden, bei dem der Quecksilberfaden in Ruhe bleibt. Es ist dann

$$\pi = L \cdot \frac{W}{1000},$$

wo W gleich dem gestöpselten Widerstand zu setzen ist. Zur spezielleren Kenntnisnahme verweise ich auf Ostwalds Handbuch für physikochemische Messungen S. 253 u. f.

Vor und nach jedem Versuche wurde die Klemmspannung der Arbeitskette gegen ein Normalelement (Weston) verglichen. Das letztere war nebst fünf anderen im Laboratorium befindlichen mit einem Clark-Element von der Reichsanstalt geaicht. Die Übereinstimmung der Weston-Elemente untereinander war eine ganz vorzügliche. Die Klemmspannung der als Arbeitskette dienenden Leclanché-Elemente war oft wochenlang konstant, es kamen aber auch Abweichungen bis 0·06 Volt vor. Später verwendete ich zu dem Zwecke einen Akkumulator, welcher sich sehr gut bewährte und nur in Ausnahmefällen erhebliche Schwankungen zeigte.

Die Präparate waren von C. A. F. Kahlbaum in Berlin und E. Merck in Darmstadt bezogen. Die Säuren wurden mit Natronlauge, die Basen mit Chlorwasserstoffsäure titriert. Die Lösungen wurden so hergestellt, dass sie annähernd ein Äquivalent in zwei Litern enthielten und auf Salzsäure, deren Titer mit Calciumkarbonat und Borax ermittelt worden war, bezogen. Bei Säuren, welche sich nicht scharf titrieren lassen, wie Phosphor- und Arsensäure, bestimmte ich den Gehalt auch gewichtsanalytisch, bei arseniger Säure durch Titration mit Jodlösung.

Die Bereitung der Natronlauge geschah nach der von Paul[1]) angegebenen Methode aus metallischem Natrium und Wasser, welches durch Durchleiten von kohlensäurefreier Luft von gelöster Kohlensäure befreit worden war.

5. Versuchsanordnung, Tabellen und Kurven.

Versuche. Die im theoretischen Teile bereits kurz erwähnte Versuchsanordnung war so, dass in zwei Bechergläser abgemessene Mengen Säure oder Basis gebracht und in die Flüssigkeiten die Elektroden getaucht wurden. Nur in zwei Fällen, bei Kohlensäure und Borsäure, ist von der Zusammenstellung:

H-Elektr. | Säure—Neutralsalz—Säure | H-Elektr.

abgewichen, und einerseits der wenig leitende Elektrolyt durch Schwefelsäure und das Salz der betreffenden Säure durch Natriumsulfat ersetzt worden. Es hat dies zur Folge, dass von Anfang an eine von dem

[1]) Diese Zeitschr. 14, 105 (1894).

Konzentrationsverhältnis in der erwähnten Weise abhängige Potentialdifferenz vorhanden ist. Der Verlauf der Titration tritt in unveränderter Weise zu Tage, da die Werte um einen konstanten Betrag erhöht sind.

Der Wasserstoff, aus Zink und Schwefelsäure entwickelt und durch Durchleiten durch eine Batterie von Waschflaschen, welche Kaliumpermanganat, Bleinitrat, Silbernitrat und Wasser enthielten, gereinigt, wurde durch eine entsprechend gebogene und unten in eine Spitze ausgezogene Glasröhre unter die Glocke geleitet. Es sind nach angestellten Versuchen nur wenige Minuten erforderlich, um unter diesen Umständen aus einem grösseren, unter Wasser getauchten Gefässe die Luft zu verdrängen; es wurde jedoch immer wenigstens fünf Minuten lang Wasserstoff eingeleitet.

Die so vorbereiteten Flüssigkeiten wurden durch einen mit dem Neutralsalz gefüllten Heber verbunden und gegen das Arbeitselement geschaltet. Waren geringe Potentialdifferenzen vorhanden, so wurde die Kette einige Zeit geschlossen; in den meisten Fällen war dies aber nicht notwendig. Es sei hier erwähnt, dass es auf einen gleichmässigen Überzug mit Palladium anzukommen scheint und dass sich bei schwachen Säuren und Basen, wie Essigsäure und Benzylamin, dieser Einfluss besonders geltend machte.

Die Titration wurde nun so ausgeführt, dass gemessene Mengen Natronlauge, bez. Salzsäure zugesetzt, die Flüssigkeiten mit dem Rührer durchgemischt und nach ca. einer Minute die Beobachtung gemacht wurde. In den Fällen, wo anders verfahren wurde, wird bei Besprechung der Versuche näheres mitgeteilt.

Bei starken Säuren erwiesen sich die so erhaltenen Werte einige Minuten konstant, nur in der Nähe des Neutralisationspunktes, wo eine rapide Steigerung der Spannung der Kette stattfindet, nahmen die Werte etwas ab. Die Abweichungen sind jedoch im allgemeinen so gering, dass die Punkte nicht ausserhalb der Kurve liegen. Bei schwachen Säuren und Basen (Essig-, Propion-, Phosphor-, Arsensäure, Ammoniak, Anilin u. a.) zeigen die Werte auch schon am Anfange grössere Schwankungen, welche vielleicht auf Polarisation an den Elektroden zurückzuführen sind. In solchen Fällen und bei schlechter Übereinstimmung der Kurven ist die geringere Genauigkeit durch eine grössere Anzahl von Beobachtungen kompensiert worden.

Später sind die Versuche, um einen Anhalt dafür zu haben, wie der mit Hilfe des Elektrometers beobachtete Neutralisationspunkt mit dem durch einen anderen Indikator erkannten zusammenfällt, so aus-

geführt worden, dass in jedes Becherglas zur Säure etwas Phenolphtaleïn gegeben und möglichst dann eine Beobachtung angestellt wurde, wenn eben Rotfärbung eintrat. Bei der Titration der alkalisch reagierenden Flüssigkeiten wurde Äthylorange als Indikator benutzt.

Tabellen und Kurven. Zur Erläuterung der Tabellen und Kurven schicke ich der Besprechung der einzelnen Fälle folgendes voraus.

Aus den nach den einzelnen Bestimmungen gezeichneten Kurven ist in der Regel, wenn nicht ganz beträchtliche Abweichungen oder Anfangspotentialdifferenzen vorlagen, eine Mittelkurve konstruiert worden, welche die Abhängigkeit der Potentialdifferenz von der zugesetzten Menge der entsprechenden Flüssigkeit zum Ausdruck bringt. Zur Kontrolle wurden für die angegebenen Punkte aus den einzelnen Versuchen die entsprechenden Werte graphisch interpoliert und der Mittelwert aus den drei, bez. mehr Bestimmungen in der dritten Kolumne der Tabellen angegeben. Die in der vierten Kolumne angegebenen Differenzen beziehen sich auf die Unterschiede dieser und jener Werte. In den Spalten V bis VII sind die Differenzen der Einzelbestimmungen gegen die Mittelwerte aufgeführt.

Dieses Verfahren konnte nur in dem zur Abscissenachse wenig geneigten Teile der Kurve, also demgemäss nicht in dem den Übergang aus saurer in alkalische Reaktion und den entgegengesetzten Vorgang repräsentierenden Teilen angewendet werden. Infolge Diffusion der Wasserstoffionen in die Salzlösung, welche je nach der Dauer des Versuchs und wegen anderer Umstände in den einzelnen Fällen einen wechselnden Betrag hat und demgemäss keinen Vergleich für jene Teile zulässt, wo geringen Zusätzen grosse Zunahmen der elektromotorischen Kraft entsprechen, fallen die Kurven nicht zusammen, sondern verlaufen mehr oder weniger parallel. Aus diesem Grunde führe ich in den mit *b* bezeichneten Tabellen die Werte für die Einzelbestimmungen während dieses Teiles an.

Die Werte der Kolumne I sind zur graphischen Darstellung verwendet worden.

Beim Vergleich dieser Einzelbestimmungen ergiebt sich bei einigen Säuren, z. B. Chlorwasserstoff, Isobuttersäure, eine grössere oder kleinere Abweichung, ohne dass das Bild wesentlich geändert wird. Weinsäure ist ein Beispiel dafür, dass die Kurven auch im empfindlichen Teile teilweise zusammenfallen oder nur geringe Abweichungen zeigen.

Auf einer Tafel habe ich verwandte oder wenigstens bezüglich des Dissociationsgrades vergleichbare Stoffe zusammengestellt, z. B.

Salzsäure und Schwefelsäure,
Essig-, Propion-, Milch- und Isobuttersäure,
Phosphor-, Arsen- und Arsenige Säure u. s. w.

In den nachfolgenden Tabellen führe ich nur typische Repräsentanten solcher Gruppen auf, an denen die spezifischen Eigentümlichkeiten zu Tage treten. Aus diesen Tabellen und anderen, welche zur Vermeidung von ermüdendem Zahlenmaterial weggelassen sind, geht hervor, dass die Übereinstimmung der mit den Mittelwerten und der nach dem Augenmass gezeichneten Kurven eine ganz befriedigende ist. Für stark dissociierte Säuren betragen die Abweichungen nur wenige Millivolt; der grösste Unterschied zwischen den Einzelbestimmungen und den Mittelwerten beträgt für Salzsäure (Tabelle 1) fünf Millivolt. Schwache binäre und mehrbasische organische Säuren zeigen ebenfalls Differenzen, welche sich nur auf Millivolt belaufen. Die Werte der einzelnen Versuche differieren gegen die Mittelwerte bei Isobuttersäure (Tabelle 2) um 11, bei Weinsäure (Tabelle 3) um 6 Millivolt. Schlechter ist die Übereinstimmung bei der hier nicht mit aufgeführten Propionsäure, welche Abweichungen bis 26 Millivolt zeigt. Auch für Phosphorsäure (Tabelle 4) beträgt die grösste Abweichung zwischen den Werten der Kolumnen II und III nur 13, die zwischen den Einzelbestimmungen und den korrespondierenden Mittelwerten 26 Millivolt.

Die grösseren Unterschiede sind bisweilen auch dadurch bedingt, dass weit auseinander liegende Punkte bestimmt wurden, wodurch besonders an stärker gekrümmten Kurvenstücken bei der Interpolation grössere Verschiedenheiten zu stande kommen. In solchen Fällen (vgl. Kolumne VI der Tabelle 4 für Phosphorsäure) ist der Mittelwert für diese Strecke aus den übrigen Bestimmungen genommen worden.

Für die untersuchten Basen liesse sich das Gesagte wiederholen. Die Differenzen bewegen sich in denselben Grenzen; für starke Basen, z. B. Natronlauge (Tabelle 6), sind dieselben kleiner als für schwache, z. B. Benzylamin oder ein Gemisch von den beiden Stoffen (Tabelle 7).

In einigen Fällen, wo die untersuchten Stoffe sehr wenig dissociiert, Anilin (Tabelle 8) und Kohlensäure (Tabelle 5), oder leicht flüchtig, Ammoniak (Tabelle 9), sind, ist es nicht möglich, eine Mittelkurve ohne grössere Willkür zu zeichnen. Es sind daher für diese in den Tabellen die einzelnen Bestimmungen angegeben, und auf den Tafeln ist zur besseren Übersicht ein einzelner, der in der ersten Kolumne angeführte, Versuch gezeichnet. Sowohl aus den Tabellen, als beim Einzeichnen der anderen Werte ist auch für diese Stoffe ein gewisser Parallelismus der einzeln Kurven zu erkennen. Bei Ammoniak ist die

Übereinstimmung der einzelnen Versuche gegen Ende eine ganz befriedigende.

In den Tafeln ist auf die Ordinatenachse die Potentialdifferenz in Volt und auf die Abscissenachse die Anzahl Kubikcentimeter der Titrierflüssigkeit aufgetragen. Der Massstab ist auf den Tafeln angegeben.

In einigen Fällen beziehen sich die Abscissen auf verschiedene Flüssigkeiten. Die sehr ähnlichen Kurven der Titration des Salz-Essigsäure-Gemisches mit Natronlauge und des Natronlauge-Benzylamin-Gemisches mit Salzsäure sind auf einer Tafel angegeben; dementsprechend beziehen sich die Abscissen sowohl auf Natronlauge wie auf Salzsäure.

Die Anfangspunkte der Koordinaten für die einzelnen Stoffe sind so gelegt, dass der Verlauf der einzelnen Kurven deutlich zu erkennen ist. Der Neutralisationspunkt ist durch eine stark ausgezogene Ordinate gekennzeichnet.

Tabelle 1a.

Angewendet 20 ccm.

Salzsäure.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
ccm $NaOH$	Gezeichn. Werte	Mittelwerte	Differenz	Differenzen der einzelnen Bestimmungen	
0·00	0·000	— 0·001	— 0·001	— 0·001	+ 0·001
2·00	0·002	0·002	± 0	— 0·001	± 0
4·00	0·004	0·004	± 0	— 0·001	± 0
6·00	0·006	0·007	0·001	— 0·001	± 0
8·00	0·009	0·010	+ 0·001	— 0·001	± 0
10·00	0·013	0·014	+ 0·001	— 0·001	± 0
12·00	0·018	0·019	+ 0·001	— 0·001	± 0
14·00	0·024	0·025	+ 0·001	± 0	± 0
15·00	0·028	0·029	+ 0·001	± 0	± 0
16·00	0·034	0·035	+ 0·001	— 0·001	± 0
17·00	0·042	0·042	± 0	— 0·001	+ 0·001
18·00	0·052	0·053	+ 0·001	± 0	— 0·001
18·50	0·060	0·061	+ 0·001	± 0	± 0
19·00	0·073	0·073	± 0	+ 0·001	— 0·001
19·50	0·100	0·101	+ 0·001	+ 0·004	— 0·004
20·15	0·606	0·607	+ 0·001	+ 0·005	— 0·005
20·30	0·620	0·621	+ 0·001	+ 0·001	— 0·001
20·50	0·633	0·634	+ 0·001	+ 0·001	— 0·001
21·00	0·648	0·649	+ 0·001	— 0·001	± 0
22·00	0·665	0·665	± 0	— 0·002	+ 0·001
23·00	0·672	0·672	± 0	— 0·002	+ 0·002
24·00	0·678	0·678	± 0	— 0·003	+ 0·003
25·00	0·682	0·682	± 0	— 0·002	+ 0·002
27·00	0·687	0·687	± 0	— 0·001	+ 0·001
29·00	0·692	0·692	± 0	— 0·001	+ 0·001

Tabelle 1b. Salzsäure.

I.		II.	
ccm $NaOH$	Volt	ccm $NaOH$	Volt
19·56	0·110	19·63	0·108
19·64	0·128	19·76	0·131
19·73	0·183	19·81	0·168
19·80	0·300	19·87	0·246
19·88	0·516	19·99	0·506
20·00	0·588	20·04	0·582

Tabelle 2a.

Menge 22·72 ccm. Isobuttersäure.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	6.
ccm $NaOH$	Gezeichnete Werte	Mittelwerte	Differenz	Differenzen der Einzelbestimmungen gegen 3.		
0·00	0·000	0·000		0·000	0·000	— 0·002
1·00	0·028	0·026	— 0·002	— 0·003	+ 0·003	— 0·003
2.00	0·043	0·044	+ 0·001	+ 0·001	+ 0·003	— 0·005
3·00	0·053	0·055	+ 0·002	+ 0·003	+ 0·002	— 0·005
4·00	0·062	0·063	+ 0·001	+ 0·002	+ 0·002	— 0·005
5·00	0·068	0·069	+ 0·001	+ 0·002	+ 0·004	— 0·005
7·00	0·079	0·080	+ 0·001	+ 0·001	+ 0·003	— 0·005
9·00	0·088	0·088	± 0	+ 0·001	+ 0·003	— 0·003
10·00	0·093	0·092	— 0·001	+ 0·001	+ 0·003	— 0·003
12·00	0·102	0·101	— 0·001	+ 0·001	+ 0·003	— 0·003
14·00	0·110	0·111	+ 0·001	± 0	+ 0·002	— 0·003
15·00	0·115	0·116	+ 0·001	± 0	+ 0·003	— 0·003
16·00	0·121	0·121	± 0	+ 0·001	+ 0·003	— 0·003
17·00	0·127	0·127	± 0	+ 0·001	+ 0·003	— 0·003
18·00	0·134	0·134	± 0	+ 0·001	+ 0·003	— 0·003
19·00	0·142	0·143	+ 0·001	+ 0·001	+ 0·002	— 0·002
20·00	0·154	0·154	± 0	± 0	+ 0·003	— 0·002
21·00	0·173	0·173	± 0	+ 0·001	+ 0·003	— 0·003
21·50	0·187	0·187	± 0	+ 0·001	+ 0·001	— 0·003
22·00	0·214	0·219	+ 0·005	— 0·004	— 0·007	+ 0·011
23·00	0·505	0·504	— 0·001	— 0·001	+ 0·001	± 0
23·50	0·518	0·518	± 0	± 0	+ 0·001	± 0
24·00	0·528	0·529	+ 0·001	± 0	+ 0·001	— 0·002
25·00	0·539	0·539	± 0	+ 0·001	+ 0·001	— 0·002
28·00	0·555	0·555	± 0	+ 0·001	+ 0·001	— 0·002

Tabelle 2b.

I. (gezeichnet)		II.		III.	
ccm $NaOH$	Volt	ccm $NaOH$	Volt	ccm $NaOH$	Volt
22·20	0·259	22·11	0·230	22·10	0·240
22·30	0·280	22·24	0·274	22·20	0·346
22·40	0·428	22·30	0·370	22·30	0·447
22·47	0·455	22·42	0·455	22·43	0·431
22·60	0·477	22·52	0·474	22·69	0·487
		22·69	0·485		

Tabelle 3a.

Menge 22·72 ccm. **Weinsäure.**

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
ccm *NaOH*	Gezeichnete Volt	Mittelwerte	Differenz	Differenzen der Einzelbestimmungen gegen 3.		
0·00	0·000	— 0·002	— 0·002	+ 0·002	— 0·001	— 0·002
1·00	0·006	0·004	— 0·002	+ 0·002	— 0·002	— 0·002
3·00	0·018	0·017	— 0·001	+ 0·004	— 0·001	— 0·003
5·00	0·031	0·030	— 0·001	+ 0·005	— 0·002	— 0·002
7·00	0·043	0·043	± 0	+ 0·003	— 0·003	+ 0·001
9·00	0·056	0·054	— 0·002	+ 0·005	— 0·001	— 0·003
10·00	0·062	0·060	— 0·002	+ 0·004	— 0·002	— 0·003
12·00	0·075	0·072	— 0·003	+ 0·006	— 0·001	— 0·004
14·00	0·087	0·084	— 0·003	+ 0·005	— 0·002	— 0·004
16·00	0·100	0·096	— 0·004	+ 0·004	— 0·001	— 0·003
18·00	0·115	0·110	— 0·005	+ 0·005	± 0	— 0·004
19·00	0·123	0·119	— 0·004	+ 0·004	± 0	— 0·004
20·00	0·135	0·131	— 0·004	+ 0·003	± 0	— 0·003
21·00	0·153	0·149	— 0·004	+ 0·005	— 0·002	— 0·003
21·50	0·165	0·164	— 0·001	+ 0·006	— 0·001	— 0·006
22·00	0·189	0·183	— 0·006	+ 0·004	— 0·004	— 0·003
23·00	0·540	0·535	— 0·005	+ 0·001	+ 0·002	— 0·004
23·50	0·561	0·557	— 0·004	+ 0·002	+ 0·002	— 0·004
24·00	0·572	0·567	— 0·005	+ 0·004	— 0·001	— 0·003
25·00	0·584	0·580	— 0·004	+ 0·002	+ 0·001	— 0·002
26·00	0·592	0·587	— 0·005	+ 0·005	— 0.001	— 0·004
27·00	0·597	0·593	— 0·004	+ 0·004	— 0·001	— 0·004
28.50	0·603	0·599	— 0·004	+ 0·004	— 0·001	— 0·002

Tabelle 3b.

I. (gezeichnet)		II.		III.	
ccm *NaOH*	Volt	ccm *NaOH*	Volt	ccm *NaOH*	Volt
22·18	0·197	22·13	0·192	22·06	0·181
22·30	0·220	22·32	0·219	22·33	0·211
22·41	0·241			22·44	0·237
22·51	0·401	22·54	0·457	22·51	0·301
22·60	0·481	22·60	0·492	22·59	0·449
22·75	0·519	22·80	0·528	22·68	0·489

Tabelle 4.

Menge 22·72 ccm. **Phosphorsäure.**

1.	2.	3.	4.	4.	6.	7.
ccm *NaOH*	Gezeichnete Volt	Mittelwerte	Differenz	Differenzen der Einzelbestimmungen gegen 3,		
0·00	0·000	0·004	+ 0·004	— 0·001	+ 0·004	— 0·004
3·00	0·013	0·012	— 0·001	— 0·001	+ 0·002	— 0·001
4·00	0·019	0·019	± 0	— 0·002	+ 0·003	— 0·002
5·00	0·027	0·026	— 0·001	— 0·002	+ 0·005	— 0·002

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
ccm $NaOH$	Gezeichnete Volt	Mittelwerte	Differenz	Differenzen der Einzelbestimmungen gegen 3.		
6·00	0·038	0·038	± 0	— 0·002	+ 0·002	± 0
7·00	0·057	0·056	— 0·001	— 0·001	+ 0·004	— 0·003
7·50	0·079	0·087	+ 0·008	— 0·008	+ 0·015	— 0·007
7·70	0·111	0·113	+ 0·002	+ 0·011	+ 0·004	— 0·016
7·90	0·155	0·154	— 0·001	+ 0·003	+ 0·002	— 0·006
8·10	0·177	0·178	+ 0·001	— 0·004	+ 0·004	— 0·002
9·00	0·218	0·216	— 0·002	+ 0·001	— 0·001	— 0·012
10·00	0·241	0·239	— 0·002	+ 0·002	+ 0·002	— 0·003
11·00	0·257	0·257	± 0	— 0·001	+ 0·010	— 0·003
12·00	0·269	0·269	± 0	— 0·002		+ 0·002
13·00	0·285	0·285	± 0	— 0·002		+ 0·003
14·00	0·302	0·302	± 0	— 0·001		+ 0·001
14·50	0·311	0·312	+ 0·001	± 0		— 0·001
15·00	0·323	0·324	+ 0·001	— 0·001		± 0
15·30	0·338	0·336	— 0·002	± 0		± 0
15·50	0·348	0·351	+ 0·003	— 0·007		+ 0·007
15·70	0·375	0·370	— 0·005	— 0·011		+ 0·012
16·00	0·423	0·419	— 0·004	— 0·003		+ 0·002
16·50	0·460	0·454	— 0·006	+ 0·005	+ 0·009	+ 0·015
17·00	0·485	0·474	— 0·011	+ 0·008	+ 0·015	— 0·020
18·00	0·515	0·503	— 0·012	+ 0·009	+ 0·016	— 0·026
19·00	0·529	0·520	— 0·009	+ 0·007	+ 0·011	— 0·017
20·00	0·543	0·537	— 0·006	+ 0·002	+ 0·007	— 0·008
21·00	0·553	0·553	± 0	— 0·006	+ 0·004	+ 0·001
22·00	0·562	0·565	+ 0·003	— 0·003	+ 0·005	— 0·001
24·00	0·570	0·577	+ 0·007	— 0·005	+ 0·008	— 0·003
26·00	0·582	0·592	+ 0·010	— 0·010	+ 0·005	+ 0·004
28·00	0·590	0·603	+ 0·013	— 0·015	+ 0·008	+ 0·008

Tabelle 5.

Menge 22·72 ccm

Kohlensäure.

I. (gezeichnet)		II.		III.	
ccm $NaOH$	Volt	ccm $NaOH$	Volt	ccm $NaOH$	Volt
0·00	0·080	0·00	0·071	0·00	0·052
0·08	0·128	0·21	0·161	0·50	0·154
0·19	0·150	0·44	0·188	1·00	0·186
0·31	0·170	0·70	0·202	1·53	0·201
0·49	0·184	0·90	0·212	2·00	0·229
0·70	0·201	1·05	0·214	2·75	0·258
0·95	0·220	1·21	0·220	2·90	0·262
1·20	0·231	1·39	0·231	3·61	0·353
1·39	0·252	1·56	0·236	4·70	0·414
1·63	0·271	1·79	0·248	5·47	0·435
3·04	0·443	1·94	0·256	6·90	0·485
4·93	0·533	2·10	0·261	7·83	0·509
5·48	0·543	2·29	0·269	9·53	0·537
6·40	0·551	2·50	0·286	11·10	0·550
7·10	0·559	2·66	0·310	13·41	0·561
7·66	0·567	2·90	0·368		
7·93	0·569	3·03	0·381		
8·99	0·576	3·66	0·412		

I.		II.		III.	
ccm $NaOH$	Volt	ccm $NaOH$	Volt	ccm $NaOH$	Volt
11·46	0·589	4·18	0·429		
14·00	0·596	4·62	0·445		
15·94	0·596	5·10	0·461		
		5·50	0·490		
		7·96	0·540		
		10·15	0·558		
		13·60	0·571		

Menge 20 ccm. **Tabelle 6a. Natronlauge.**

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
ccm HCl	Gezeichnete Volt	Mittelwerte	Differenz	Differenzen der Einzelbestimmungen gegen 3.		
0·00	0·000	—0·001	— 0·001	— 0·002	± 0	+ 0·001
1·00	0·001	0·000	— 0·001	— 0·002	± 0	+ 0·002
3·00	0·003	0·002	— 0·001	— 0·001	— 0·001	+ 0·003
5·00	0·005	0·005	± 0	— 0·002	— 0·002	+ 0·003
7·01	0·007	0·007	± 0	— 0·002	— 0·002	+ 0·003
10·01	0·011	0·010	— 0·001	— 0·002	± 0	+ 0·003
12·01	0·016	0·016	± 0	— 0·002	+ 0·001	+ 0·001
14·00	0·023	0·023	± 0	— 0·002	+ 0·001	± 0
15·00	0·027	0·027	± 0	— 0·001	+ 0·001	± 0
16·00	0·034	0·035	+ 0·001	— 0·002	± 0	+ 0·001
17·01	0·044	0·044	± 0	— 0·002	± 0	+ 0·002
17·50	0·052	0·051	— 0·001	— 0·002	+ 0·001	± 0
18·00	0·060	0·061	+ 0·001	— 0·003	+ 0·001	+ 0·001
18·30	0·068	0·070	+ 0·002	— 0·002	+ 0·001	+ 0·001
18·50	0·078	0·082	+ 0·004	— 0·004	+ 0·007	— 0·004
18·70	0·098	0·101	+ 0·003	— 0·004	+ 0·006	— 0·003
18·90	0·126	0·124	— 0·002	+ 0·002	+ 0·001	+ 0·004
19·00	0·150	0·139	— 0·011	+ 0·011	— 0·005	— 0·007
20·00	0·634	0·634	± 0	+ 0·001	+ 0·002	— 0·004
20·30	0·653	0·654	+ 0·001	+ 0·001	— 0·003	+ 0·002
20·50	0·662	0·662	± 0	+ 0·002	— 0·002	+ 0·001
21·00	0·674	0·674	— 0·001	+ 0·003	— 0·001	— 0·001
22·00	0·687	0·687	± 0	+ 0·004	— 0·001	— 0·002
25·00	0·703	0·703	± 0	± 0	— 0·001	
28·00	0·714	0·712	— 0·002	± 0	± 0	

Tabelle 6b.

I.		II.		III.	
ccm HCl	Volt	ccm HCl	Volt	ccm HCl	Volt
19·12	0·186	19·16	0·148	19·22	0·193
19·38	0·251	19·32	0·216	19·32	0·218
19·56	0·387	19·48	0·352	19·42	0·251
19·61	0·426	19·61	0·421	19·61	0·341
19·68	0·468	19·71	0·499	19·76	0·441
19·73	0·567	19·75	0·560	19·82	0·573
19·80	0·612	19·80	0·597	19·95	0·622

Tabelle 7a.

Menge 20 ccm. Natronlauge-Benzylamingemisch.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
ccm *HCl*	Gezeichnete Volt	Mittelwerte	Differenz	Differenzen der Einzelbestimmungen gegen 3.		
0·00	—0·004	—0·004	± 0	± 0	± 0	± 0
2·00	0·001	0·001	± 0	± 0	+ 0·001	± 0
4·00	0·009	0·010	+ 0·001	— 0·001	+ 0·001	— 0·001
5·00	0·015	0·015	± 0	— 0·001	+ 0·001	— 0·001
6·00	0·022	0·022	± 0	— 0·002	+ 0·003	± 0
7·00	0·030	0·031	+ 0·001	— 0·001	+ 0·003	— 0·001
7·50	0·036	0·038	+ 0·002	— 0·001	+ 0·004	— 0·002
8·00	0·045	0·047	+ 0·002	— 0·002	+ 0·004	— 0·003
8·30	0·052	0·056	+ 0·004	— 0·004	+ 0·006	— 0·003
8·50	0·060	0·063	+ 0·003	— 0·003	+ 0·007	— 0·005
8·80	0·074	0·078	+ 0·004	— 0·004	+ 0·010	— 0·005
9·00	0·087	0·092	+ 0·005	— 0·005	+ 0·012	— 0·007
9·20	0·105	0·107	+ 0·002	— 0·002	+ 0·012	— 0·010
9·50	0·128	0·128	± 0	± 0	+ 0·008	— 0·008
9·80	0·144	0·143	— 0·001	+ 0·001	+ 0·005	— 0·007
10·10	0·155	0·152	— 0·003	+ 0·003	+ 0·006	— 0·009
10·50	0·161	0·159	— 0·002	+ 0·004	+ 0·006	— 0·009
11·00	0·171	0·169	— 0·002	+ 0·005	+ 0·005	— 0·010
13·00	0·198	0·198	± 0	+ 0·004	± 0	— 0·004
15·00	0·227	0·224	— 0·003	+ 0·005	± 0	— 0·005
16·00	0·241	0·239	— 0·002	+ 0·004	± 0	— 0·005
17·00	0·261	0·259	— 0·002	+ 0·004	+ 0·003	— 0·007
17·50	0·277	0·274	— 0·003	+ 0·007	+ 0·006	— 0·012
18.00	0·300	0·293	— 0·007	+ 0·008	+ 0·006	— 0·013
20·00	0·606	0·595	— 0·011	+ 0·015	+ 0·009	— 0·024
20·30	0·638	0·630	— 0·008		+ 0·012	— 0·012
20·60	0·649	0·650	+ 0·001		+ 0·002	— 0·002
21·00	0·660	0·660	± 0		+ 0·002	— 0·002
22·00	0·674	0·674	± 0		± 0	— 0·001
24·00	0·686	0·686	± 0		+ 0·001	— 0·001
26·00	0·693	0·693	± 0		± 0	— 0·001
28·00	0·696	0·696	± 0		+ 0·001	— 0·001

Tabelle 7b.

Natronlauge-Benzylamingemisch.

I. (gezeichnet)		II.		III.	
ccm *HCl*	Volt	ccm *HCl*	Volt	ccm *HCl*	Volt
18·36	0·319	18·20	0·307	18·34	0·294
18·93	0·353	18·80	0·343	18·86	0·318
19·20	0·391	19·17	0·386	19·35	0·372
19·41	0·428	19·37	0·421	19·55	0·407
19·50	0·442	19·50	0·439	19·70	0·432
19·63	0·462	19·60	0·456	19·80	0·456
19·79	0·488	19·71	0·471	19·91	0·502
19·90	0·538	19·80	0·488	20·04	0·602
19·96	0·592	19·90	0·522		
		19·94	0·552		

Tabelle 8.

Anilin.

I. (gezeichnet)		II.		III.	
ccm HCl	Volt	ccm HCl	Volt	ccm HCl	Volt
0·00	0·004	0·00	0·015	0·00	0·039
0·70	0·044	0·52	0·050	0·69	0·075
1·50	0·064	1·00	0·065	1·50	0·100
2·50	0·077	2·05	0·087	3·08	0·131
3·55	0·093	3·20	0·105	6·07	0·157
4·36	0·097	4·63	0·114	8·04	0·170
5·05	0·105	6·02	0·124	10·10	0·181
7·07	0·116	7·57	0·135	12·55	0·204
9·07	0·124	8·59	0·139	15·07	0·224
11·02	0·141	9·60	0·143	17·57	0·252
13·09	0·163	10·52	0·152	20·00	0·279
15·10	0·182	11·58	0·157		
17·01	0·204	13·06	0·164		
19·00	0·229	15·11	0·177		
21·05	0·258	17·06	0·192		
23·00	0·258	18·91	0·227		
		20·08	0·254		
		23·00	0·275		

Tabelle 9.

Ammoniak.

I. (gezeichnet)		II.		III.	
ccm HCl	Volt	ccm HCl	Volt	ccm HCl	Volt
0·00	— 0·008	0·00	— 0·002	0·00	— 0·010
0·68	0·007	0·60	0·010	0·68	0·006
1·12	0·017	1·15	0·021	1·28	0·018
2·11	0·027	2·14	0·034	2·12	0·026
3·26	0·039	3·16	0·043	3·11	0·034
5·19	0·051	5·22	0·059	5·19	0·049
7·68	0·066	7·71	0·072	7·68	0·062
10·17	0·078	10·16	0·086	10·26	0·076
12·17	0·091	12·72	0·101	12·23	0·088
14·25	0·107	15·23	0·123	14·23	0·101
15·75	0·128	17·17	0·161	16·20	0·144
15·90	0·132	18·14	0·478	16·40	0·155
16·19	0·136	18·37	0·492	16·62	0·180
16·48	0·144	18·74	0·504	16·77	0·220
16·66	0·153	19·72	0·519	16·92	0·272
16·88	0·175	21·02	0·528	17·04	0·409
17·11	0·234	22·64	0·536	17·14	0·445
17·27	0·396	24·65	0·539	17·26	0·463
17·43	0·452			17·48	0·478
17·65	0·475			17·86	0·491
17·86	0·483			18·67	0·505
18·05	0·491			19·71	0·513
18·73	0·504			21·14	0·520
19·71	0·513			22·64	0·524
21·19	0·521			24·67	0·528
22·64	0·526				
24·62	0·530				

6. Besprechung der Versuchsergebnisse.

An dieser Stelle möchte ich besonders hervorheben, dass nicht die Neutralisationswärme an der Berührungsstelle von Säure und Basis die Quelle der elektrischen Energie ist, wie früher angenommen worden ist. Die Kombinationen sind Wasserstoff-Konzentrationsketten, bei welchen die elektrische Energie auf Kosten der Wärme der Umgebung erzeugt wird; diese elektrische Energie ist gleich der Arbeit, welche wir bei Überführung einer bestimmten Stoffmenge von einem Druck zum anderen (niederen) gewinnen können.

Da nun, wie auch an anderen Stellen gezeigt worden ist, die Potentialdifferenz in einer bestimmten Beziehung zur Konzentration der Wasserstoffionen steht, so ist durch diese Methode ein Mittel an die Hand gegeben, in allen Stadien des Neutralisationsvorganges durch Bestimmung jener Grösse diese zu ermitteln und damit Aufschluss über die Art und Weise der Abspaltung von Säurewasserstoff zu geben.

Über die Dissociationsverhältnisse binärer Säuren und Basen ist durch andere (z. B. Leitfähigkeits-) Untersuchungen Klarheit gebracht worden; ich will deshalb zur Diskussion der Versuche mit solchen Stoffen schreiten.

Starke binäre Elektrolyte.

Bei Betrachtung der S. 257 erwähnten Gleichung, wonach sich die Potentialdifferrenz einer Kette berechnet zu:

$$\pi = 0{\cdot}0002\, T \log \frac{c_2}{c_1}, \qquad (1)$$

ergiebt sich, dass die Kurve, welche die Abhängigkeit von π von der Variablen c_1 ausdrückt, eine logarithmische ist. Auf den Tafeln sind aber nicht die Konzentrationen, sondern die zugesetzten Mengen der Titrierflüssigkeit aufgetragen, und es handelt sich nun darum, jene durch diese auszudrücken. Machen wir die Voraussetzung, dass die gelösten Stoffe vollständig in die Ionen zerfallen, und dass in den gleichen Volumen die gleiche Anzahl Äquivalente gelöst sind, so sind, wenn zu a ccm Säure ($H^{\cdot}$-Ionen), welche k Äquivalente im ccm enthält, x ccm Base (OH'-Ionen) gesetzt werden, $k(a-x)\,H^{\cdot}$-Ionen vorhanden (bei dem vollständigen Zusammentritt zu nicht dissociiertem Wasser). Das Volumen ist von a auf $a+x$ ccm gewachsen, daher beträgt die Konzentration der Säure:

$$c_1 = k\,\frac{a-x}{a+x}. \qquad (3)$$

Es besteht nach dem Guldberg-Waageschen Gesetz die Beziehung, dass die Gesamtkonzentration der Wasserstoffionen in einer Säurelösung, multipliziert mit der Konzentration der Hydroxylionen, eine konstante Grösse ist. Auf den vorliegenden Fall angewendet, müssen wir daher sagen:

$$(\text{Konz. d. } H^{\cdot}\text{-Ionen d. Säure} + \text{Konz. d. } H^{\cdot} \text{ d. Wassers}) \times$$
$$(\text{Konz. d. } OH' \text{ d. Wassers}) = \text{konst.} = K.$$

$$k\frac{a-x}{a+x} + H_x = \frac{K}{OH_x},$$

wo H_x und OH_x die Mengen bedeuten, welche in 1 ccm als Ion vorhanden sind. Beide Grössen haben einen sehr kleinen und mit dem Fortschritt der Neutralisation veränderlichen Wert.

Setzt man in Gleichung (1) an Stelle von c_1 diesen Wert für die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen und für c_2 $k + H$ ein, so bekommt man:

$$\pi = 0{\cdot}0002\, T \log \frac{k+H}{k\frac{a-x}{a+x} + H_x}. \qquad (4)$$

Eine zur Diskussion geeignete Form erhält man durch folgende Umwandlungen. Beim Dividieren von Nenner durch Zähler findet man die folgende Reihe

$$\left(\frac{a-x}{a+x} - \frac{a-x}{a+x}\frac{H}{k} + \frac{a-x}{a+x}\left(\frac{H}{k}\right)^2 \pm \cdots \text{ad inf.}\right) + \frac{H_x}{k+H}.$$

Wir brechen die Reihe mit dem zweiten Gliede ab, da H eine ausserordentlich kleine Grösse ist, und beschränken uns auf folgende drei Summanden:

$$\frac{a-x}{a+x} - \frac{a-x}{a+x}\cdot\frac{H}{k} + \frac{H_x}{k+H}.$$

Dafür kann man schreiben unter Berücksichtigung, dass unter den Logarithmus der reziproke Wert zu setzen ist:

$$\frac{1}{\frac{a-x}{a+x}\cdot\left(1-\frac{H}{k}\right) + \frac{H_x}{k+H}}. \qquad (5)$$

Für den Anfang der Titration ist das zweite Glied $\frac{H_x}{k+H}$ gegenüber dem ersten wegen seiner Kleinheit zu vernachlässigen und der Ausdruck (4) reduziert sich daher auf

$$\pi = 0{\cdot}0002\, T \log \frac{a+x}{a-x}\cdot\frac{k}{k-H}. \qquad (6)$$

Am Ende ist $x = a$, daher das erste Glied in (5) gleich Null, und wir erhalten in dem Falle für (4)

$$\pi = 0{\cdot}0002\, T \log \frac{k + H}{H_{x=a}}. \tag{7}$$

Ist $x = a$, so heisst das, die $H^{\cdot}$-Ionen der Säure sind durch die OH'-Ionen der Base neutralisiert worden, und die Konzentration der Wasserstoffionen ist identisch mit derjenigen im Wasser, für welches die Beziehung besteht:

$$H = \frac{\sqrt{K}}{1000} = \sqrt{R},$$

wo R gleich dem Produkt der Menge der Wasserstoff- und Hydroxylionen in 1 ccm Wasser ist.

Nach der Neutralisation haben wir es mit einer alkalisch reagierenden Flüssigkeit zu thun, und für diese besteht die Beziehung, dass: (Konz. OH' d. Basis + Konz. OH' d. Wassers). (Konz. $H^{\cdot}$ d. Wassers) $= K$.

Nennen wir jetzt die vom Neutralisationspunkte aus zugesetzten ccm x', so wird die Konzentration der OH'-Ionen ausgedrückt durch:

$$c_{OH} = \frac{x'}{2a + x'} \cdot k. \tag{8}$$

Bei Einführung der vorher angewendeten abgekürzten Bezeichnungsweise bekommen wir:

$$H_{x'} = \frac{R}{\frac{x'}{2a + x'} k + OH_{x'}}.$$

Dieser Wert ist für c_1 in Gleichung (1) einzuführen, während c_2 wie früher den konstanten Wert $k + H$ hat.

$$\pi = 0{\cdot}0002\, T \log \frac{k + H}{\frac{R}{\frac{x'}{2a + x'} k + OH'_{x'}}}. \tag{9}$$

Für $x' = 0$, d. h. wenn noch kein Überschuss von OH'-Ionen vorhanden ist, bekommen wir

$$\pi = 0{\cdot}0002\, T \log \frac{k + H}{\frac{R}{OH_{(x'=0)}}}. \tag{10}$$

Für Wasser aber ist $OH_{(x'=0)} = \frac{\sqrt{K}}{1000} = \sqrt{R}$, so dass beim Einsetzen dieses Wertes die Gleichung mit 7 identisch wird, wie es sein muss.

Beim fortschreitenden Zusatz von Hydroxylionen, also beim Grösserwerden von x', nimmt der Einfluss des Gliedes $OH_{x'}$ mehr und mehr ab, während das erstere, wenigstens anfangs, ausserordentlich schnell wächst. Wir können deshalb von einer gewissen Grenze ab uns auf die folgende Formel beschränken:

$$\pi = 0{\cdot}0002\, T \log \frac{\frac{k+H}{R}}{\frac{x'}{2a+x'} \cdot k},$$

oder umgeformt

$$\pi = 0{\cdot}0002\, T \log \frac{x'}{2a+x'} \cdot \frac{(k+H).k}{R}. \tag{11}$$

Diese Gleichung aber besagt, dass, wenn x' im Vergleich zu a sehr gross ist, so dass der Quotient $\frac{x'}{2a+x'}$ nahe gleich eins wird, π den Grenzwert

$$\pi = 0{\cdot}0002\, T \log \frac{(k+H).k}{R}$$

annimmt.

Über den Verlauf der durch die Gleichungen (4) und (9) gegebenen Kurven geben die ersten Differentialquotienten Aufschluss. Durch Differentiation der bis zum Neutralisationspunkt geltenden Gleichung (4) bekommen wir bei Benennung des Ausdrucks: $0{\cdot}0002\, T \log e$ mit α

$$\frac{d\pi}{dx} = -\alpha \frac{-\frac{2ak}{(a+x)^2} + \frac{dH_x}{dx}}{\frac{a-x}{a+x} + H_x}.$$

Für den Anfang der Kurve setzen wir, ohne praktisch einen Fehler zu begehen, $H_x = 0$, wodurch sich der Ausdruck reduziert auf:

$$\frac{d\pi}{dx} = \alpha \frac{2a}{a^2 - x^2}.$$

Daraus geht hervor, dass für $x < a$ und $\alpha > 0$ der Ausdruck beständig positiv bleibt, d. h. die Kurve beständig steigt. Durch Bildung des zweiten Differentialquotienten:

$$\frac{d^2\pi}{dx^2} = \frac{4a.\alpha x}{(a^2 - x^2)^2},$$

welcher beständig positiv ist, erfahren wir, dass die Kurve ihre konvexe Seite der x-Achse zuwendet.

Für den zweiten Teil der Kurve, vom Neutralisationspunkte an, gilt die Gleichung (9)



$$\pi = 0{\cdot}0002\, T \log \frac{\frac{k+H}{R}}{\frac{x'}{2a+x'} + OH_{x'}}.$$

Beim Differenzieren erhalten wir:

$$\frac{d\pi}{dx'} = \alpha \frac{\frac{2ak}{(2a+x')^2} + \frac{d\,OH_{x'}}{dx'}}{\frac{x'}{2a+x'}k + OH_{x'}}.$$

Auch hier können wir ohne merklichen Fehler beim späteren Verlauf in obiger Gleichung $OH_{x'} = 0$ setzen, so dass wir erhalten:

$$\frac{d\pi}{dx'} = \alpha \frac{2a}{x'(2a+x')}.$$

Dies besagt, dass für ein positives α und x' der Ausdruck immer grösser als Null ist, so dass auch hier die Kurve steigt. Der zweite Differentialquotient lautet:

$$\frac{d^2\pi}{dx^2} = \frac{-4\alpha . a(a+x')}{x'^2 . (2a+x')^2}.$$

Daraus, dass derselbe beständig negativ ist, ersehen wir, dass die gekrümmte Kurve ihre konkave Seite der x-Achse zuwendet.

Zum Vergleich der nach den S. 275—277 abgeleiteten Ausdrücken berechneten Werte von π mit den experimentell gefundenen wurden nach den Gleichungen (6) und (11) für einige Werte von x, bez. x' die Potentialdifferenzen berechnet und auf Tafel 1 an die Salzsäurekurve anschliessend aufgetragen.

In der Gleichung (6), wonach

$$\pi = 0{\cdot}0002\, T \log \frac{a+x}{a-x} \cdot \frac{k}{k-H},$$

kann H, die Menge der $H^{\cdot}$-Ionen des Wassers in 1 ccm der Säurelösung gegen k vernachlässigt werden, so dass der Ausdruck sehr einfach wird

$$\pi = 0{\cdot}0002\, T \log \frac{a+x}{a-x}. \tag{12}$$

Ebenso ist in Formel (11) für den Faktor $\frac{(k+H).k}{R}$ aus demselben Grunde $k+H$ gleich k und dementsprechend

$$\pi = 0{\cdot}0002\, T \log \frac{x'}{2a+x'} \cdot \frac{k^2}{R} \tag{13}$$

berechnet worden.

Für den Punkt der Neutralität gilt Formel (7) mit der gleichen Modifikation

$$\pi = 0{\cdot}0002\, T \log \frac{k}{\frac{\sqrt{K}}{1000}}.$$

k und $\frac{\sqrt{K}}{1000}$, die Anzahl Äquivalente Wasserstoffionen der Säure, bez. des Wassers im ccm, ist gleich $0{\cdot}5 . 10^{-3}$, bez. $0{\cdot}8 . 10^{-10}$ gesetzt worden. Dieser Wert ist dem Lehrbuch für Elektrochemie von Le Blanc S. 145 [1]), berechnet aus der Potentialdifferenz einer Säure-Alkalikette, mit Berücksichtigung der Flüssigkeitspotentiale, entnommen worden. Es beträgt danach C_H im Wasser $0{\cdot}8 . 10^{-7}$, d. h. ein Grammion Wasserstoff ist in $0{\cdot}8 . 10^{7}$ Litern oder $0{\cdot}8 . 10^{10}$ ccm Wasser enthalten. Der Wert für k ist etwas zu hoch, doch kommt derselbe nur im Neutralitätspunkte und darüber hinaus in Rechnung und kann unter Berücksichtigung anderer mit dieser Anordnung nicht vermeidbarer Umstände so angenommen werden. Die Anzahl ccm Säure (a) ist hier der Einfachheit wegen gleich 19·80 anstatt 20·00 gesetzt worden, was, wie ich mich überzeugt habe, nicht Fehler über ein Millivolt bedingt [2]).

Aus der Fig. 3 ist zu ersehen, dass, obwohl die Abweichungen besonders am Anfange recht erhebliche sind, die experimentell bestimmte und die in der angegebenen Weise berechnete Kurve doch einen deutlichen Parallelismus zeigen, so dass wohl gesagt werden kann, dass jene Formeln, welche auf Grund der vielfach bestätigten Theorie der Lösungen abgeleitet sind, sich der Erfahrung gut anschliessen. Es berechtigt hierzu insbesondere noch der Umstand, dass die Flüssigkeitspotentiale, welche zu den experimentellen Werten zu addieren sind, aus den S. 15 genannten Gründen nicht in Rechnung gezogen sind.

In der auf der folgenden Seite gegebenen Tab. 10 findet sich eine

---

[1]) Die Rechnung ist von Nernst, Diese Zeitschrift 14, 155 ausgeführt worden.

[2]) Diese, wie die anderen Vereinfachungen scheinen mir bei Beobachtung des Umstandes zulässig, dass die Wasserstoffionenkonzentration in der die Kathode umgebenden Lösung nicht konstant bleibt, weil eine nachweisbare Diffusion von $H^{\cdot}$-Ionen in die Salzlösung statthat. Dadurch wird aber die Potentialdifferenz besonders gegen Ende des Versuchs herabgedrückt. Die Menge des diffundierten Wasserstoffs habe ich durch Titration der Säure nach Beendigung des Versuchs ermittelt und beobachtet, dass der Betrag bei stark dissociierten Säuren (HCl, H_2SO_4) bis 5% steigen kann, dagegen bei vielen organischen Säuren kleiner und demgemäss auch weniger abhängig von der Beschaffenheit der Membran und der Dauer des Versuchs ist.

Zusammenstellung der gefundenen und berechneten Werte. In der vierten Kolumne sind die Differenzen aufgeführt; man ersieht daraus, dass die Zunahme in dem erwarteten Sinne liegt, dass die Differenzen, zunächst vom Neutralisationspunkte abgesehen, immer grösser werden, um sich schliesslich dem von Nernst berechneten und S. 259 angegebenen Werte zu nähern. Im Neutralisationspunkt (Indikator Phenolphtaleïn), wo schon ein Überschuss von OH'-Ionen vorhanden ist, ist der Unterschied ein grösserer, was nicht Wunder nimmt, da sowohl jede falsche Ablesung an der Bürette grossen Einfluss hat, als auch die Beobachtungen im Elektrometer wie oben angegeben, ungenauer sind. Dieselben Umstände machen sich auch unmittelbar vor und nach jenem Punkte geltend.

Tabelle 10.

Salzsäure.

I. x bezw. x'	II. Berechnete π	III. Gezeichnete Werte	IV. Differenz
0·00	0·000	0·000	
2·00	0·005	0·002	+ 0·003
4·00	0·010	0·004	+ 0·006
6·00	0·016	0·006	+ 0·010
8·00	0·021	0·009	+ 0·012
10·00	0·028	0·013	+ 0·015
12·00	0·035	0·018	+ 0·017
14·00	0·044	0·024	+ 0·020
15·00	0·049	0·028	+ 0·021
16·00	0·056	0·034	+ 0·022
17·00	0·064	0·042	+ 0·022
18·00	0·076	0·052	+ 0·024
19·00	0·097	0·073	+ 0·024
19·50	0·122	0·100	+ 0·022
19·70	0·149	—	
19·80	0·391	0·300	+ 0·091
19·90	0·633		
20·00	0·650	0·588	+ 0·062
20·10	0·660		
20·20	0·667		
20·50	0·681	0·633	+ 0·048
21·20	0·700		
22·00	0·708	0·665	+ 0·043
23·00	0·718	0·672	+ 0·046
24·00	0·723	0·678	+ 0·045
25·00	0·728	0·682	+ 0·046
27·00	0·735	0·687	+ 0·048
29·00	0·741	0·692	+ 0·049

Die Rechnung ist mit Vernachlässigung der Wasserstoff- und Hydroxylionen des Wassers in saurer, bezw. alkalischer Lösung geführt. Die Gleichungen (5) und (9) lehren, dass eine Berücksichtigung der

Werte — soweit diese überhaupt in Betracht kommen — vor Erreichung der Neutralität nur eine Verkleinerung, nachher eine Vergrösserung bewirken kann.

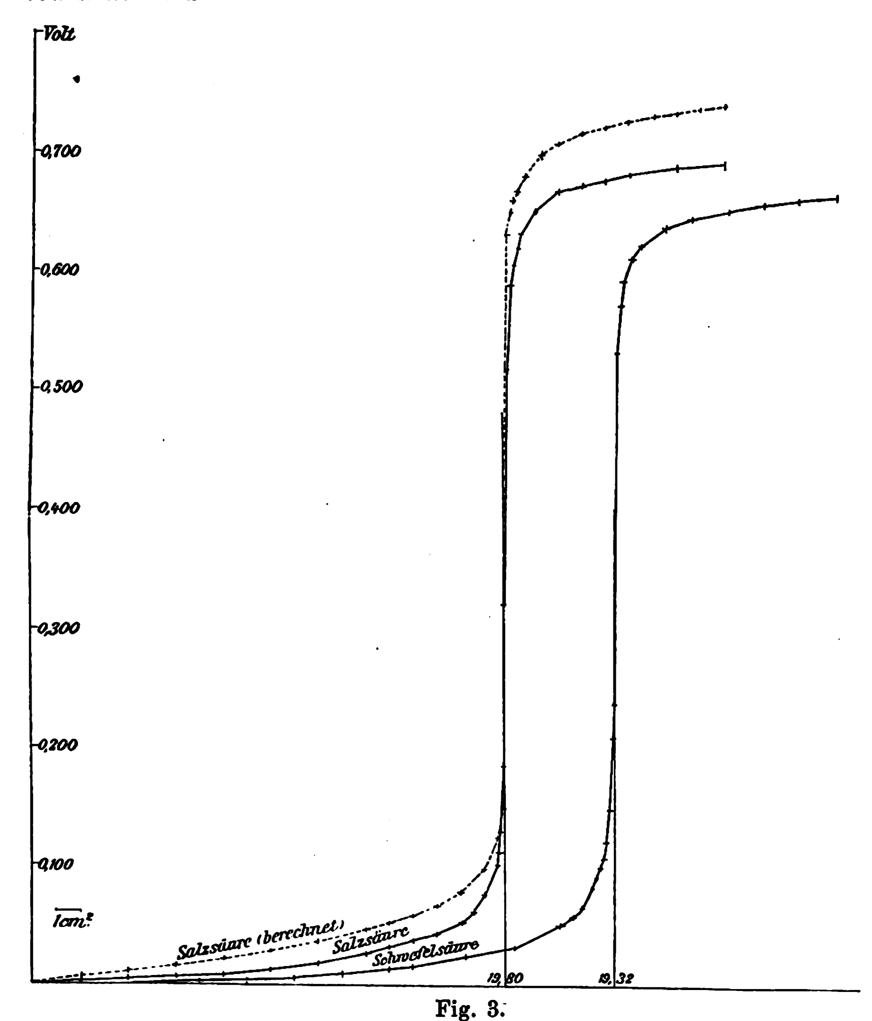


Fig. 3.

Die Rechnung ergiebt somit, dass 0·20 ccm der Titrierflüssigkeit (Tab. 10 zwischen 19·70 und 19·90 ccm) eine Zunahme der elektromotorischen Kraft einer solchen Kombination um rund 0·48 Volt zur Folge haben, was mit der Erfahrung 0·38 Volt bei Berücksichtigung der oben angeführten Einflüsse genügend übereinstimmt.

Diesem verhältnismässig einfachen Falle sind alle anderen Stoffe von gleicher oder wenigstens nur bis zu einem gewissen Grade ver-

schiedener Dissociationskonstante unterzuordnen. Eine einfache Überlegung lehrt, dass sich für den Vorgang der Neutralisation einer Basis mit einer Säure ganz gleiche Formeln aufstellen lassen, nach welchen der Verlauf der Titrationskurve berechnet werden kann. Ein Vergleich der in den Tab. 1 und 6 angegebenen Daten ergiebt jedoch, dass die entsprechenden Potentialdifferenzen für die Titration von Natronlauge mit Salzsäure in der Nähe des Umschlags nicht unerheblich grösser sind.

Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dies auf den Einfluss der während des Versuches absorbierten Kohlensäure zurückzuführen. In einer viel Hydroxylionen enthaltenden Lösung kommt dieser nicht zur Geltung, nimmt aber mit Annäherung an den Neutralisationspunkt zu.

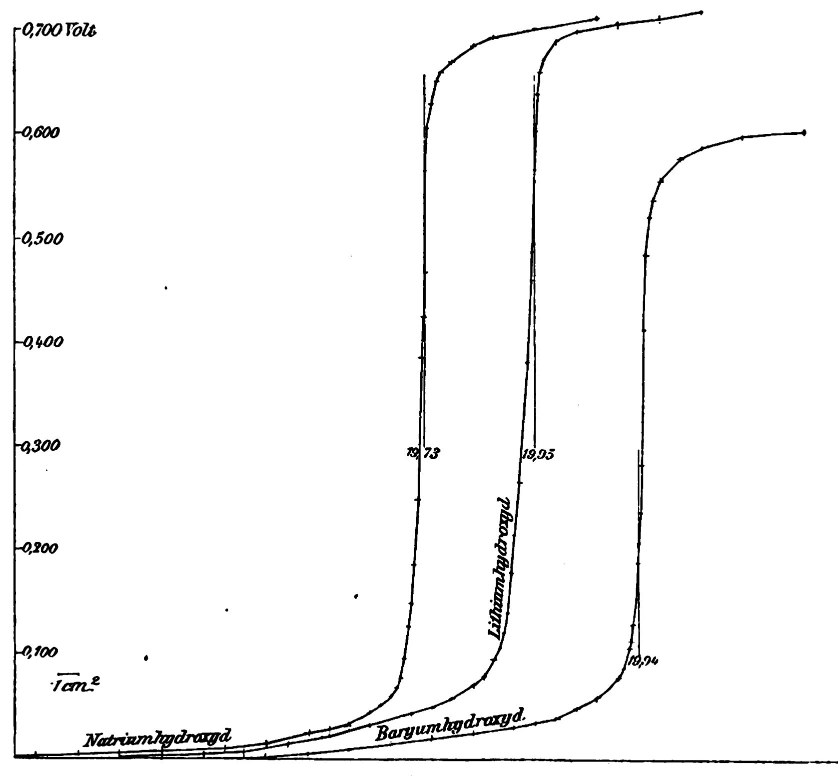


Fig. 4.

Äthylorange, auf welches dieser Punkt bezogen ist, reagiert nicht auf Kohlensäure; ist die Wasserstoffionenkonzentration auf einen bestimmten Betrag gewachsen und der Umschlag einmal erfolgt, so verschwindet dieser Einfluss mehr und mehr und die Kurve ähnelt in ihrem Verlaufe derjenigen der Titration von Salzsäure mit Natronlauge.

Für die Richtigkeit dieser Erklärung spricht sowohl der Umstand, dass diese Abweichungen bei Lithiumhydroxyd, welches von vornherein nicht ganz frei von Kohlensäure war, noch deutlicher hervortreten als bei Natronlauge, als auch die später zu erwähnenden Ergebnisse beim Titrieren von Kohlensäurelösungen.

Diese Bemerkungen gelten auch für die im nächsten Teil zu nennenden schwachen Basen.

Die Titrationen von Baryumhydroxyd sind zur Vermeidung der Ausfällung von Baryumkarbonat, wodurch ganz unkontrollierbare Schwankungen die Beobachtung erschweren, so ausgeführt worden, dass dasselbe zur Säure hinzugefügt wurde.

Schwache Säuren und Basen.

Indem ich auf die Arbeiten von Ostwald[1]) und Arrhenius[2]) über die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen mehreren in Lösung befindlichen Stoffen verweise, hebe ich hervor, dass der Dissociationsgrad bei schwachen Säuren und Basen — also die Konzentration der $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen bei einer gegebenen Verdünnung — in hohem Grade durch die Gegenwart von gelösten Stoffen mit dem gleichen Ion beeinflusst wird.

Das Gleichgewicht zwischen den Ionen und dem undissociierten Anteil wird dann durch die von Ostwald angegebene Beziehung geregelt, dass

$$\frac{\text{Menge der } H^{\cdot}\text{-Ionen} \times \text{Menge des Anions}}{\text{Menge der nicht dissociierten Säure}} = K.V.$$

Da sich für eine Säure bei Gegenwart eines Salzes derselben die Menge des Anions aus dem zerfallenen Anteil der Säure und dem des Salzes zusammensetzt, müssen wir für Essigsäure bei Gegenwart des Natriumsalzes ansetzen:

$$\frac{H^{\cdot} \times (C_2H_3O_2' + C_2H_3O_2Na.d)}{C_2H_4O_2} = K.V,$$

wobei die Symbole die Mengen der betreffenden Stoffe und Ionen im Volumen V bedeuten.

Das Gleiche gilt für eine schwache Basis in Gegenwart des betreffenden Salzes, etwa Ammoniak und Chlorammonium:

---

[1]) Diese Zeitschr. 2, 270 (1888); 3, 171. 241 u. 369 (1889).
[2]) Diese Zeitschr. 2, 284 (1888); 5, 1 (1890).

$$\frac{OH' \times (NH_4^{\cdot} + NH_4Cl.d)}{NH_4OH} = K.V.$$

K ist die Dissociationskonstante, eine für die betreffende Säure oder Base charakteristische Grösse. d bedeutet den Dissociationsgrad des Salzes bei dem Volumen V, d. i. das Verhältnis der zerfallenen Molekeln zur überhaupt vorhandenen Menge, und kann bei kleinen Konzentrationen desselben, wo d nahe gleich Eins wird, vernachlässigt werden.

Machen wir für diese Gattung von Elektrolyten hiervon Anwendung, so bekommen wir:

$$\frac{y.(y+\alpha)}{1-y-\alpha} = K.V(1+\alpha).$$

y bedeutet die Menge der $H^{\cdot}$-Ionen, α den Bruchteil der Säure, welcher neutralisiert (als Salz und vollkommen dissociiert vorhanden) ist. Der undissociierte Teil der Säure beträgt dann $1-y-\alpha$, und das Volumen ist von V auf $V(1+\alpha)$ gewachsen.

y lässt sich für verschiedene Werte von α, welche verschiedenen Stadien des Neutralisationsvorganges entsprechen, berechnen zu:

$$y = -\frac{\alpha + KV + KV\alpha}{2} \pm \sqrt{KV - KV\alpha^2 + \left(\frac{\alpha + KV + KV\alpha}{2}\right)^2}.$$

Den Wert für die $H^{\cdot}$-Ionenmenge der reinen Säure (c_2) für ein bestimmtes Volumen finden wir nach der Gleichung:

$$\frac{y_0^2}{1-y} = K.V.$$

Wir können daher auch den Verlauf der Kurve berechnen, indem wir in die Gleichung (12) S. 30 für $\frac{a+x}{a-x}$ das Verhältnis der auf das gleiche Volumen reduzierten y-Werte einsetzen. Auch hier wird, wie dort, die Menge der Wasserstoffionen des Wassers vernachlässigt.

Im Neutralitätspunkte gilt dieselbe Beziehung:

$$\pi = 0{\cdot}0002\,\mathrm{T.}\log\frac{c_2}{\frac{\sqrt{K}}{1000}}.$$

Für den Verlauf der Kurve nach der Neutralisation gilt dasselbe, wie das im vorigen Abschnitt Gesagte. Wir haben es mit dem Einfluss von OH'-Ionen auf Wasser und das Salz der Säure, welches den Dissociationszustand des Wassers ebensowenig verändert, wie etwa Chlornatrium, zu thun und wenden dieselbe Gleichung (11) an. $k+H$ die Konzentration der Säure ersetzen wir nur durch den oben ermittelten

Wert von c_2:

$$\pi = 0{\cdot}0002\,T.\,\log\frac{x'}{2a+x'}\cdot\frac{c_2\,.\,k}{R}.$$

k und R behalten dieselbe Bedeutung.

Die so für Isobuttersäure[1]) berechneten Werte sind in Tabelle 11 auf der nächsten Seite zusammengestellt und auf Tafel 5 zu den entsprechenden Abscissen aufgetragen.

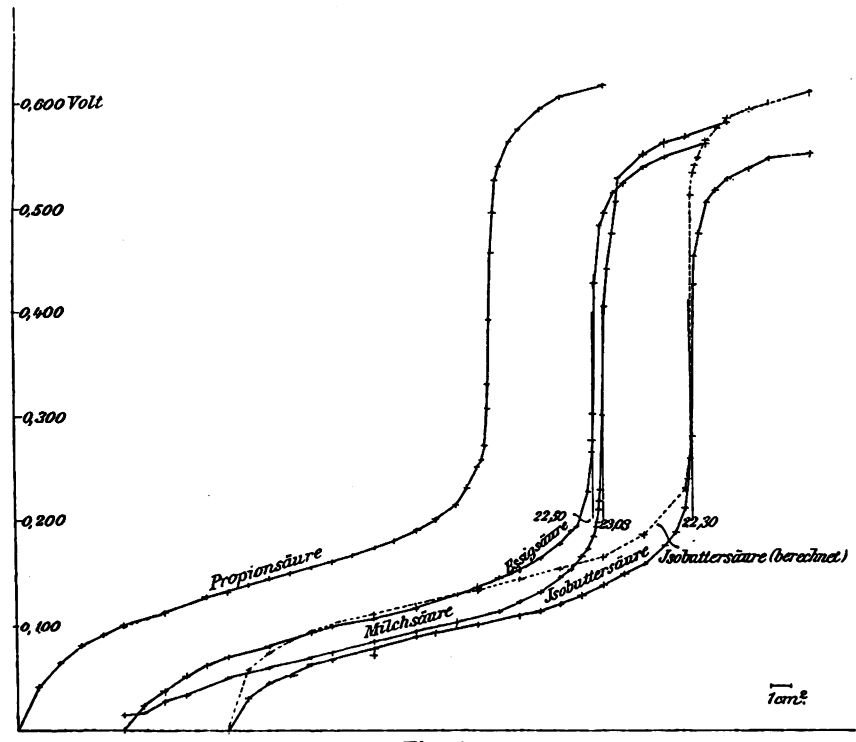


Fig. 5.

Das Experiment zeigt auch für dieses Beispiel eine gewisse Übereinstimmung mit der Rechnung, insofern beide Kurven eine ähnliche Gestalt haben. Die relativ ungenauere Beobachtung (die Werte nahmen besonders am Anfange etwas ab) sowie die nicht strenge Gültigkeit der Rechnung sprechen zu Gunsten dieses Schlusses. Die Gleichgewichtsgleichung, auf Grund welcher die Berechnung angestellt wurde, ist besonders für sehr kleine Salzmengen ungenau. Die Berücksichtigung

[1]) $k = \frac{K}{100}$ ist für Isobuttersäure bei 25° nach Ostwalds Messungen gleich 0·000015.

der nicht vollständigen Dissociation des Salzes würde einen näheren Anschluss der berechneten Kurve an die gezeichnete zur Folge haben. Die Flüssigkeitspotentiale sind zu den Werten für diese zu addieren, so dass besonders vor dem Neutralisationspunkte die Übereinstimmung unzweifelhaft eine bessere sein würde.

Tabelle 11.

$a = 22{\cdot}30$ ccm. Isobuttersäure.

I. x bez. $x + x'$	II. α	III. Berechnete Werte von π	IV. Gezeichnete Werte	V. Differenz
0·00	0·000	0·000	0·000	0·000
1·00	0·045	0·054	0·028	+ 0·026
2·00	0·090	0·072	0·043	+ 0·029
3·00	0·135	0·084	0·053	+ 0·031
4·00	0·179	0·092	0·062	+ 0·030
5·00	0·224	0·097	0·068	+ 0·029
7·00	0·314	0·110	0·079	+ 0·031
9·00	0·404	0·120	0·088	+ 0·032
12·00	0·538	0·133	0·102	+ 0·031
14·00	0·628	0·143	0·110	+ 0·033
16·00	0·717	0·153	0·121	+ 0·032
18·00	0·807	0·164	0·134	+ 0·030
20·00	0·897	0·184	0·154	+ 0·030
22·00	0·987	0·234	0·214	+ 0·020
22·30		0·278	0·280	— 0·002
22·40		0·516	0·428	+ 0·088
22·50		0·534		
22·60		0·544	0·477	+ 0·067
22·70		0·551		
23·00		0·565	0·505	+ 0·060
23·50		0·576	0·518	+ 0·058
24·00		0·586	0·528	+ 0·058
25·00		0·597	0·539	+ 0·058
26·00		0·604	0·547	+ 0·057
28·00		0·614	0·555	+ 0·059

Der berechnete und der beobachtete Neutralisationspunkt (22·30 ccm) fallen wohl zufällig fast genau zusammen. Die Differenzen nach der Neutralisation schwanken ebenso wie bei Salzsäure in engen Grenzen, sind aber etwas grösser als diese, während der Theorie nach das Gegenteil zu erwarten wäre.

Mittelstarke Säuren und Basen, also Stoffe von ähnlichem Dissociationsgrade, wie die Glieder der Fettsäurereihe, Ammoniak und Benzylamin zeigen einen ganz ähnlichen Verlauf der Kurven.

Nachstehend gebe ich eine Zusammenstellung der Potentialdifferenzen der untersuchten Körper im Neutralisationspunkte (für die Säuren bezogen auf Phenolphtaleïn, für die Basen auf Äthylorange) und nach Zusatz von 5·5 ccm überschüssiger Titrierflüssigkeit.

Tabelle 12.

	π im Neutralisationspunkt	π bei 5.5 ccm überschüssiger Titrierflüssigkeit
Essigsäure	0·275	0·559
Propionsäure	0·309	0·616
Isobuttersäure	0·280	0·554
Ammoniak	0·396	0·526
Benzylamin	0·433	0·524

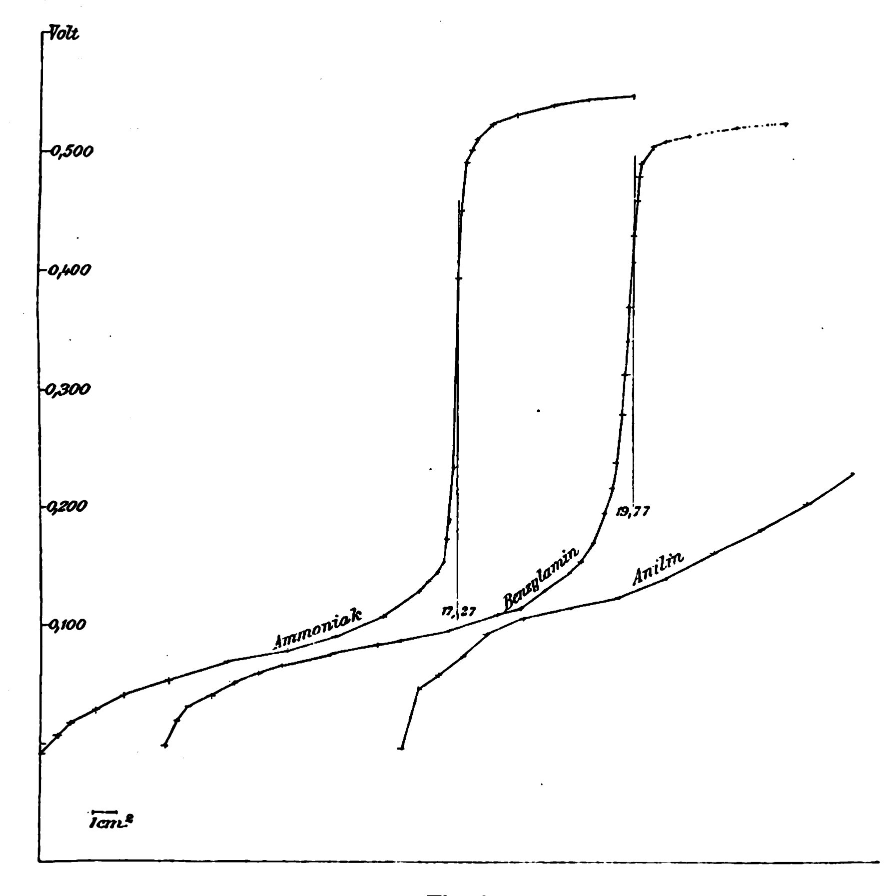


Fig. 6.

Von den drei Säuren zeigt nur Propionsäure einen höheren Wert, während die beiden anderen untereinander gut übereinstimmen; jene nicht unbeträchtliche Differenz ist wahrscheinlich auf die Beschaffenheit des verwendeten Präparates zurückzuführen. Ammoniak und Benzyl-

amin zeigen Abweichungen, welche durch Verflüchtigung des ersteren und durch grössere Schwankungen bei den Versuchen mit Benzylamin erklärlich sind. Als charakteristisches Merkmal für die Kurven der erwähnten Stoffe ist zu nennen, dass der steil verlaufende Teil hier erheblich kürzer ist wie bei den zur ersten Gruppe gehörenden Beispielen. Es geht dies daraus hervor, dass auch gegen Ende der Neutralisation die Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration eine viel geringere ist als im Falle starker Elektrolyte; während bei diesen die OH'-Ionen eine bestimmte Menge $H^{\cdot}$-Ionen neutralisieren und damit deren Konzentration ändern, verläuft der Vorgang bei jenen so, dass sich ein bestimmter Bruchteil der undissociierten Säure in die beiden Ionen spaltet und die neutralisierten $H^{\cdot}$-Ionen nach bestimmten Gesetzen wieder ersetzt, so dass die Potentialdifferenz sich von Anfang an schneller, wegen des Einflusses des Neutralsalzes und gegen Ende langsamer dem Werte der Kombination:

Wasserstoff-Elektr. | Säure—Wasser + Salz | Wasserstoff-Elektr.

nähert, wodurch der steile Teil der Kurve verkürzt wird. Ganz ähnliches lässt sich von ganz schwachen Elektrolyten, wie etwa Anilin, Tafel 6 sagen, deren Messungen wegen des geringen Leitungsvermögens schwieriger und deshalb ungenauer sind.

Das Bild gleicht dem Verlauf der Kurve eines anderen Stoffes bei Überschuss der Titrierflüssigkeit, mit anderen Worten: der Vorgang ist ein ähnlicher wie bei Zusatz von $H^{\cdot}$-Ionen zu Wasser oder einer in Bezug auf OH'-Ionen nicht erheblich konzentrierteren Lösung. Gegenüber den gebräuchlichen Indikatoren, Phenolphtaleïn und Äthylorange, verhält es sich so, dass mit ersterem überhaupt keine Rotfärbung eintritt (das Salz beider ist in Lösung nicht beständig), während bei Benutzung des anderen der Umschlag ganz allmählich erfolgt.

Anilinchlorid, das Salz, welches beim Vermischen einer Anilinlösung mit Chlorwasserstoffsäure entsteht, ist in wässeriger Lösung ziemlich unbeständig. Anilin, welches sich nach dem Schema:

$$C_6H_5NH^{\cdot}_3 + OH' = C_6H_5NH_4O$$

dissociiert, hat eine kleine Dissociationskonstante, d. h. der Dissociationsgrad muss zufolge der allgemeinen Dissociationsgleichung:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = K.V.$$

bei kleinem K für ein gegebenes Volum klein sein. Es muss deshalb, sobald das Produkt der Kationen, welche grossenteils vom Chlorid herrühren und der Hydroxylionen einen gewissen Wert erreicht hat, auch



undissociiertes Anilin sich bilden, was erfolgt, indem das Hydroxyl dem Wasser entnommen wird und die Flüssigkeit infolge des Überschusses von Wasserstoffionen sauer reagiert.

Die Konzentration letzterer nimmt deshalb in dem Masse, als mehr Anilinchlorid vorhanden ist, — also mit fortschreitendem Zusatz von Salzsäure, — wenn auch nicht in so einfacher Weise zu und nähert sich langsam dem Werte, in welchem die durch jene bedingte rote Färbung des zugesetzten Äthyloranges eintritt.

Die Potentialdifferenz der Kombination nimmt bei Überschuss der Titrierflüssigkeit — soweit sich dies bei den schwankenden Werten beurteilen lässt — nicht beträchtlich zu, wie es nicht anders zu erwarten ist.

Die Säuren von ähnlichem Dissociationsgrade werden bei Besprechung mehrbasischer Säuren Erwähnung finden.

Elektrolyte mit mehr als zwei Ionen.

Wie gezeigt, lassen sich die Erscheinungen bei binären Elektrolyten leicht und zwanglos erklären; weniger durchsichtig dagegen liegen die Verhältnisse bei mehrbasischen Säuren und mehrsäurigen Basen. Die Abspaltung von Wasserstoff geschieht bei ersteren nicht so einfach nach dem Schema:

$$H_2A = 2H^{\cdot} + A'',$$

wo A das Säureradikal ist, sondern auf Grund der Erfahrung muss angenommen werden, dass ein stufenweiser Zerfall nach den beiden Gleichungen:

$$\text{I.}\quad H_2A = HA' + H^{\cdot}$$
$$\text{II.}\quad HA' = A'' + H^{\cdot}$$

stattfindet.

Wie man sieht, ist die Mannigfaltigkeit der Dissociation solcher Stoffe sehr gross, weil alle Abstufungen zwischen den beiden Fällen möglich sind, nämlich dass das zweite Wasserstoffatom entweder ebenso leicht als das erste, oder gar nicht abgespalten wird.

Eine Methode zur qualitativen Beurteilung besteht in der Messung der Wärmetönung bei stufenweiser Neutralisation der Wasserstoffatome einer mehrbasischen Säure oder der Hydroxylgruppen bei mehrsäurigen Basen. Auf Grund dieser Messungen, welche in Ostwalds Werk[1]) zusammengestellt sind, ist bekannt, dass z. B. Platinchlorwasserstoffsäure, Dithionsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure für beide Äquivalente die-

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II. Bd., 1, S. 182 ff.



selbe Wärmetönung zeigen, während dieselbe für andere Säuren für die gleiche Menge Natriumhydroxyd mehr oder weniger verschieden ausfällt.

In betreff der theoretischen Begründung der Beeinflussung der Neutralisationswärme durch die Dissociationswärme der einzelnen Komplexe auf S. 206 des oben citierten Werkes verweisend, will ich nur ein dort angewendetes Beispiel anführen. Für die dreibasische Säure H_3A handelt es sich beim Neutralisieren der einzelnen Äquivalente um die Abtrennung von Wasserstoff von den Komplexen bezw. H_3A, H_2A' und HA'', welche stufenweise ärmer an Wasserstoff sind und daher denselben immer schwerer abspalten werden, ohne dass deshalb bei gleicher ursprünglicher Beziehung der Wasserstoffatome ein unsymmetrischer Bau des Moleküls angenommen zu werden braucht. Ein treffendes Beispiel hierfür ist die Phosphorsäure, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde.

Über das Verhalten der Wasserstoffatome würde insbesondere jede spezifische Eigenschaft der Wasserstoffionen, wie Katalyse des Methylacetats, Inversion von Rohrzucker u. s. w., welche während der Neutralisation gemessen werden kann, Aufschluss geben. Es leuchtet ein, dass die gewonnenen Resultate auch zu diesem Zwecke dienen können, wenn auch nicht quantitative Schlüsse gezogen werden sollen.

Gemische.

Am leichtesten zu übersehen ist der Verlauf der Neutralisationskurve bei einer quasi künstlichen zweibasischen Säure (Essig-Salzsäure) oder einer zweisäurigen Base (Benzylamin-Natriumhydroxyd). Die Gemische sind so hergestellt, dass gleiche Volumina von Lösungen, welche (annähernd) ein Äquivalent in zwei Litern enthielten, vermischt wurden. Das Säuregemisch lässt sich wie fast alle Säuren mit Phenolphtaleïn titrieren, dagegen ist es nicht möglich, bei Verwendung von Äthylorange, womit sich Salzsäure, nicht aber Essigsäure titrieren lässt, den Gesamtgehalt an Säure zu ermitteln, da gegen Ende der Neutralisation die Konzentration der Wasserstoffionen nicht gross genug ist, um einen plötzlichen Übergang der rotgefärbten elektrisch neutralen Molekeln[1]) in den Zustand der gelben Anionen erfolgen zu lassen. Dieses Verhalten darf nicht wundernehmen, und es darf daraus nicht geschlossen

[1]) Diese Erklärung für den Eintritt des Umschlags ist von Ostwald, Analyt. Chemie S. 105 gegeben worden. Neuerdings hat Küster, Zeitschrift f. anorgan. Chemie 13, 135 eine andere, etwas kompliziertere Auffassung aufgestellt. Ich wende, da das Nähere hier unwesentlich ist, die Ostwaldsche an.



werden, dass die Säuren nacheinander, etwa die Essigsäure zuletzt, neutralisiert werden. Dies ist nicht der Fall, sondern es muss angenommen werden, dass in allen Stadien der Neutralisation noch beide Säuren vorhanden sind.

Die Frage ist dagegen die, in welchem Verhältnisse die Beteiligung der einzelnen Säuren an dem Vorgange der Vereinigung der Wasserstoffionen mit Hydroxylionen statthat, mit anderen Worten, in welcher Weise sich die Basis auf die beiden Säuren verteilt.

Die Theorie der isohydrischen Lösungen von Arrhenius[1]) verlangt, dass das Gleichgewicht zwischen zwei Säuren in Gegenwart der Neutralsalze bestimmt ist durch die Gleichung:

$$\frac{\text{dissociierte Menge d. } C_2H_3O_2Na}{\text{dissociierte Menge d. } NaCl} = \frac{\text{dissociierte Menge d. } C_2H_4O_2}{\text{dissociierte Menge d. } HCl}.$$

Die Mengen des Salzes stehen immer in dem Verhältnisse der Dissociationsgrade der Säuren bei den entsprechenden Verdünnungen.

Die beiden Säuren unterscheiden sich beträchtlich in Bezug auf den Grad der Dissociation, um so mehr als diejenige der schwachen Säure durch das Kation der anderen Säure oder während der Neutralisation durch das Anion des gebildeten Salzes stark beeinflusst wird. Es ergiebt sich daraus unmittelbar, dass am Anfange des Vorganges die Menge der Acetionen praktisch keine Änderung und mit weiterem Fortschritt eine zunehmende Vermehrung erfahren wird. Das erstere wird so lange stattfinden, bis die Konzentration der Dissociationsprodukte der Essigsäure gegenüber denjenigen der Salzsäure, welche als ganz in die Ionen zerfallen angenommen werden kann, praktisch nicht in Frage kommt. In dem Masse, als die Konzentration der Wasserstoffionen sich dem Betrage der Dissociation der Essigsäure zu nähern beginnt, wenn der grosse Teil der Salzsäure neutralisiert ist, werden die Acetionen gemäss der auf dieser Seite erwähnten Gleichung vermehrt. Man kann daher sagen, dass während des ersten Teiles des Vorganges die Neutralisationskurve den Charakter der Salzsäuretitration und von einem bestimmten Punkte ab denjenigen der Titration einer schwachen Säure haben wird. Je beträchtlicher sich zwei Säuren in Bezug auf den Grad der Wasserstoffdissociation unterscheiden, um so deutlicher wird der Einzelcharakter und der Übergang der einen Kurve in die andere hervortreten. Was wir auf Grund der Dissociationstheorie und der Anwendung der Gasgesetze auf verdünnte Lösungen erwarten können, finden wir durch das Experiment

[1]) Diese Zeitschr. 2, 293 (1888) und 5, 7 (1890).

bestätigt. Die auf Tafel 7 gezeichnete Kurve hat den oben gekennzeichneten Charakter.

Auf demselben Blatt ist die Neutralisationskurve eines Benzylamin-Natronlaugegemisches mit Salzsäure gezeichnet. Der Verlauf ist ein ganz ähnlicher, und es gelten auch hier dieselben Gesichtspunkte, weshalb ich nicht näher auf die Besprechung dieses Falles eingehe.

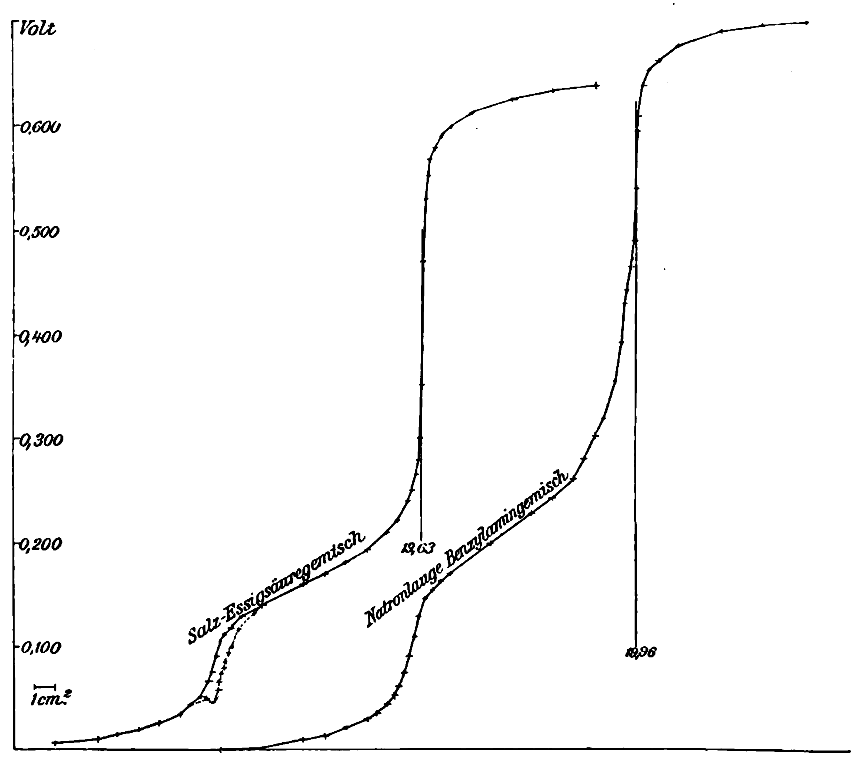


Fig. 7.

Eine Unregelmässigkeit, welche aufzuklären mir nicht gelungen ist, ist mir bei dem ersten Beispiel entgegengetreten. Obwohl einige Bestimmungen einen aussergewöhnlich gut zusammenfallenden Verlauf der Kurven zeigten, kamen bei den späteren Versuchen in der Nähe des Überganges der beiden Kurven Schwankungen[1]) vor, welche mit längerem Gebrauche der Elektroden früher eintraten und in dem Sinne lagen, dass die Spannung schnell abnahm, was einer Zunahme der Wasserstoffionenkonzentration entsprechen würde. Da das letztere auf

[1]) Die Schwankungen, welche bei den einzelnen Versuchen verschieden sind, sind für eine Titration an die Mittelkurve anschliessend punktiert angegeben.

Grund der Erfahrung nicht anzunehmen ist und die Elektroden auch eine Abnützung erkennen liessen, glaube ich, annehmen zu dürfen, dass diese Erscheinung auf einen nebensächlichen Einfluss zurückzuführen ist.

Anorganische Säuren und Basen.

Diesem Verhalten schliessen sich noch einige mehrbasische Säuren an, von denen eine beträchtliche Verschiedenheit des Verhaltens der einzelnen Wasserstoffatome schon aus thermochemischen Daten und anderen Beobachtungen zu erwarten ist. Es ist z. B. von der Phosphor- und der ganz ähnlichen Arsensäure bekannt, dass das erste Wasserstoffatom mit Benutzung von Äthylorange als Indikator, das zweite mit Phenolphtaleïn titriert werden kann. In der Sprache der Dissociationstheorie heisst das, dass der Grad der Dissociation der Komplexe H_3PO_4 und H_2PO_4' in die Ionen $H^{\cdot}$, H_2PO_4', bezw. $H^{\cdot}$, HPO_4'' sehr verschieden ist.

Die rote Farbe des Äthyloranges verschwindet beim Titrieren mit Natronlauge nicht so plötzlich wie im Falle einer starken einbasischen Säure, weil das Ion H_2PO_4' sich wie eine schwache Säure verhält, welche erst bis zu einem gewissen Grade neutralisiert sein muss. Dadurch wird gleichzeitig die Dissociation zurückgedrängt, und der davon abhängige Farbenumschlag tritt mit jedem Tropfen der Titrierflüssigkeit deutlicher hervor. Ebensowenig scharf ist der Endpunkt der Neutralisation des zweiten Wasserstoffatoms zu erkennen. Der Grund ist der folgende. Das Salz Na_2HPO_4, dessen Ionen $2\,Na^{\cdot}$ und HPO_4'' sind, ist in wässeriger Lösung hydrolytisch gespalten, d. h. es muss wegen der kleinen Dissociationskonstanten des Ions H_2PO_4' neben den Ionen auch undissociierter Anteil vorhanden sein, was nur unter Mitwirkung von Wasser, welchem Wasserstoff entzogen wird, und Überwiegen von OH'-Ionen möglich ist. Die Folge ist, dass eine wässerige Lösung Phenolphtaleïn rot färbt. Sobald also die Konzentration des noch nicht neutralisierten Komplexes H_2PO_4' und damit auch die der Wasserstoffionen unter einen gewissen Betrag sinkt, wird jener Vorgang sich abspielen und die Konzentration der Hydroxylionen langsam zunehmen, mit anderen Worten, der Umschlag stufenweise eintreten.

Es ist ferner bekannt, dass die löslichen Triphosphate[1]) in Lösung nicht existieren, sondern weitgehend zerfallen sind. Das Ion PO_4''' tritt wegen der ausserordentlich kleinen Dissociationstendenz, welche

[1]) Ostwald, Grundlagen der analyt. Chemie S. 175, und Walden, Diese Zeitschr. 1, 545 (1887).

kleiner ist als diejenige des Wassers, sofort mit letzterem in Reaktion nach dem Schema:

$$PO_4''' + H^{\cdot} + OH' = HPO_4'' + OH'.$$

Der Neutralisationsvorgang dieser Säuren kann mit dem oben ausführlich behandelten Beispiel der Neutralisation eines Salz-Essigsäuregemisches verglichen werden, wenn von der weiteren Komplikation abgesehen wird, die darin besteht, dass die Konzentration des Ions H_2PO_4' sich mit wachsenden Zusätzen von Natronlauge etwas ändert, da die Konstante für das Mononatriumphosphat viel grösser als für Phosphorsäure ist.

Aus der Kurve ersehen wir, dass der Dissociationsgrad der als zwei Säuren aufzufassenden Komplexe, zwischen welchen sich in allen Stadien des Vorganges die Hydroxylionen der oben angeführten Gleichung gemäss verteilen, ein erheblich verschiedener sein muss. Der steile, die den starken und schwachen Säuren eigentümlichen Kurven verbindende und wesentlich das Sinken der Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen auf den Dissociationsgrad des Ions H_2PO_4' darstellende Teil ist grösser, in Übereinstimmung mit den dargelegten Gesichtspunkten.

Zur Prüfung, wie jener Teil mit den folgeweisen Dritteln des Gesamtwasserstoffs und den mit Anwendung der beiden Indikatoren gefundenen Punkten zusammenfällt, wurde die Normalität auf gewichtsanalytischem Wege (als $Mg_2P_2O_7$) ermittelt und daraus berechnet, nach welchen Zusätzen von Natronlauge das erste und zweite Wasserstoffatom gesättigt sind. Für jenes ergab sich der Neutralisationspunkt bei Zusatz von 7·83 ccm, für dieses bei 15·67 ccm Natronlauge.

Beim Titrieren fand ich, dass für 30 ccm der Säure bei vier Versuchen:

10·45; 10·46; 10·46; 10·43; im Mittel 10·44 ccm

der Titrierflüssigkeit verbraucht wurden, wenn Äthylorange als Indikator diente; und bei Verwendung von Phenolphtaleïn

20·71; 20·70; 20·71; 20·65; 20·75; im Mittel 20·72 ccm,

das ergiebt für 22·72 ccm der Säure die Werte 7·91 und 15·69. Der letztere ist in guter Übereinstimmung mit dem berechneten 15·67. Die anderen Werte differieren um rund 1 %, was mir erklärlich erscheint, da das Ion H_2PO_4' den auf Äthylorange bezogenen Neutralisationspunkt so verschieben wird (s. S. 45), dass mehr Natronlauge verbraucht wird. Zu den Titrierversuchen selbst will ich hinzufügen, dass die gute Übereinstimmung der einzelnen Versuche für einen deutlichen Umschlag sprechen mag, doch ist für die Festlegung des Punktes insofern etwas Willkür vorhanden, als man eine mehr oder weniger intensive Färbung

annehmen und als Vergleichsobjekt bei den Parallelversuchen benutzen kann. Auf der Figur 8 sind die Werte 7·91 und 15·69 markiert und es ergiebt sich, dass die Punkte mit den durch das Elektrometer verfolgten Kurven zusammenfallen.

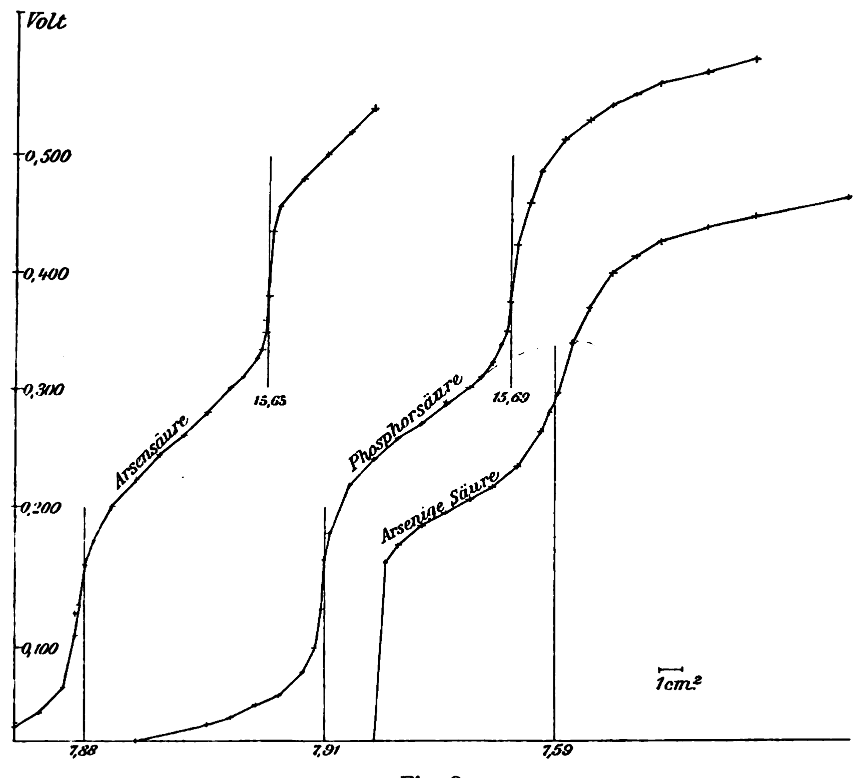


Fig. 8.

In ganz analoger Weise wurde bei Untersuchung der sehr ähnlichen, aber etwas schwächeren Arsensäure verfahren. Die aus der Gewichtsanalyse berechneten Drittel entsprachen 7·79, bezw. 15·59 ccm Natronlauge. Die Titrationen ergaben für das erste Wasserstoffatom

7·90; 7·87; 7·88; 7·86; im Mittel 7·88 ccm

für das zweite

15·65; 15·65; 15·66; im Mittel 15·65 ccm

der Titrierflüssigkeit.

Die Übereinstimmung dieser Werte mit den mittels der oben beschriebenen Methode gewonnenen ist auch für dieses Beispiel gut. Die einzelnen Versuche fallen im kritischen Teil gut zusammen, obwohl besonders am Anfange Potentialunterschiede vorkamen (die Kurve ist mit

Weglassung dieses kleinen Teils gezeichnet) und die Potentialdifferenzen der Kombination bei wiederholten Messungen während des Versuchs nach beiden Richtungen schwankten. Es sind dann besonders in einem Falle, wo ein sekundärer Einfluss vorliegen musste, die höheren Werte angenommen worden.

Diese Ergebnisse schliessen sich den mit ganz anderen Methoden gewonnenen Resultaten von J. Thomsen[1]) und Walden[2]) an, welche aber auf Grund ihrer Versuche eine verschiedene Stellung der Wasserstoffatome zum Phosphor- oder Arsenatom daraus folgern, was, worauf Ostwald hingewiesen hat, nicht notwendig ist.

Im Anschlusse hieran erwähne ich die Resultate der Untersuchung einiger Stoffe, bei welchen der saure Charakter nur in sehr schwachem Grade zu Tage tritt.

Arsenige Säure. Von dieser wurde eine wässerige Lösung bereitet, so, dass ein Atomgewicht Arsen (den Formeln H_3AsO_3 oder $HAsO_2$ entsprechend) in sechs Litern Wasser gelöst war. Der Gehalt wurde durch Titration mit Jodlösung bestimmt. Es sollten danach 22·72 ccm der Säurelösung 22·77 ccm Natronlauge zur Sättigung verbrauchen, wenn drei vertretbare Wasserstoffatome, oder nur den dritten Teil, 7·59 ccm, wenn nur ein solches angenommen wird.

Von Borsäure wurde ein Grammäquivalent zu sechs Litern gelöst und es hätte je nach der Zusammensetzung des in wässeriger Lösung beständigen Salzes nach Zusatz von 23·42, bezw. 7·81 ccm eine starke Zunahme der Potentialdifferenz stattfinden müssen.

Keine von den beiden Säuren ist mit den gebräuchlichen Indikatoren titrierbar. Arsenige Säure färbt Äthylorange undeutlich rot, doch tritt beim geringsten Zusatz von Alkali Gelbfärbung ein.

Die Untersuchung von Säuren dieses Dissociationsgrades macht mehr Schwierigkeiten, da die Potentialdifferenzen in unregelmässiger Weise schwanken. Für Borsäure wurden die Ablesungen am Elektrometer nach 2 bis 3, bei Arseniger Säure nach Intervallen bis zu zehn Minuten vorgenommen, in welchem Falle die Schwankungen in engeren Grenzen lagen. Die Kurve der Arsenigen Säure Fig. 8 ist etwa der für das zweite Säurewasserstoffatom der Arsen- oder Phosphorsäure an

[1]) Thermochemische Untersuchungen I, S. 180. 196 und 203.

[2]) Diese Zeitschr. 1, 545 (1887); 2, 53 (1888). Walden bestimmte die Basizität der stufenweise mit Natronlauge gesättigten Komplexe nach der Ostwaldschen Regel aus dem Werte von Δ, dem Unterschiede der molekularen Leitfähigkeiten bei 1024 und 32 Litern Verdünnung.



die Seite zu stellen. Der Einfluss geringer Mengen Natronlauge tritt deutlich hervor. Bei Zusatz grösserer Mengen als 7·59 ccm der Titrierflüssigkeit zu der angewandten Säuremenge findet eine starke allmählich kleiner werdende Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration statt.

Borsäure Fig. 9 zeigt ziemlich deutlich den Charakter einer sehr schwachen einbasischen Säure.

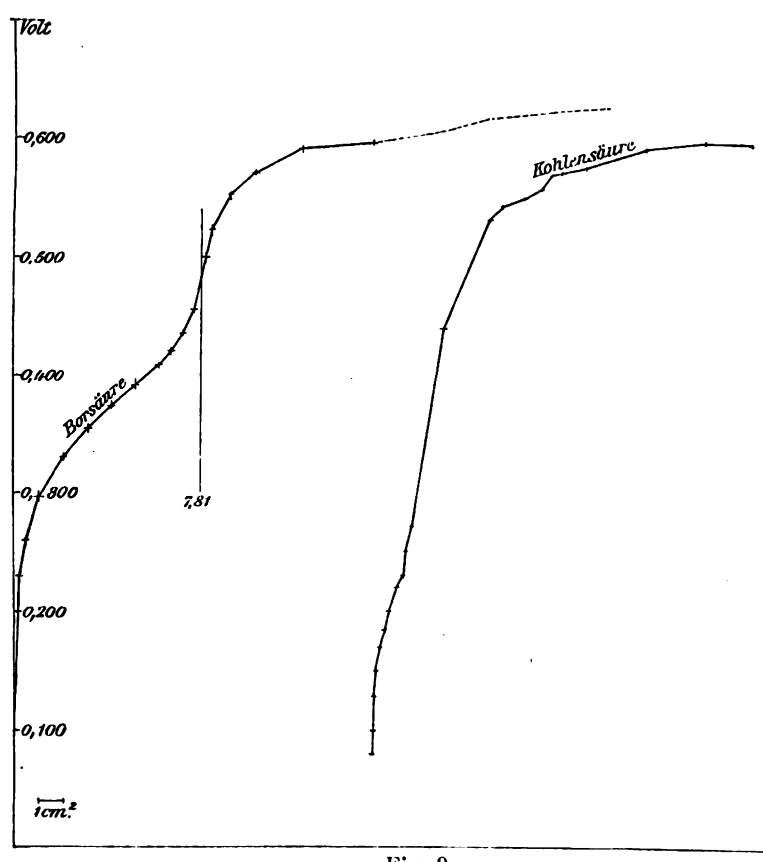


Fig. 9.

Diese Befunde stimmen mit den Ergebnissen von Thomsen[1]) und Walden überein. Der erste Forscher giebt an, dass die arsenige Säure As_2O_3 in wässeriger Lösung als schwache zweibasische Säure auftritt und ihre Salze mit grösserem Gehalt an Basis als basische zu betrachten sind; und ebenso konstatiert Thomsen, dass das Molekül B_2O_3 der Borsäure zweibasisch ist. Walden[2]) hat gezeigt, dass in wässeriger

[1]) Thermochemische Untersuchungen I, S. 201.

[2]) Diese Zeitschr. 1, 545 (1887) und 2, 49 (1888).

Lösung nur Salze der Metabor- und Metaarsenigen Säure, und zwar solche, welche sich von dem Dihydrat $\begin{matrix} AsO-OH \\ | \\ AsO-OH \end{matrix}$ ableiten, beständig sind.

Von Kohlensäure Fig. 9, welche mit Phenolphtaleïn als einbasische Säure titriert werden kann, wurde eine gesättigte Lösung hergestellt und der Gehalt ermittelt. 96·52 ccm der Lösung brauchten 7·84 ccm der Natronlauge. Die Kurve lässt erkennen, dass von Anfang an eine stark wachsende Zunahme der Potentialdifferenz stattfindet, besonders für die ersten 1·85 ccm Natronlauge, welche Menge der Bildung des sauren Salzes entspricht. In thermochemischer Beziehung zeigt die Kohlensäure noch die normalsten Verhältnisse von den schwachen Säuren. Die Wärmetönung steigt, wenn ein Grammmolekulargewicht Kohlensäure mit zwei Äquivalenten Natronlauge neutralisiert wird, fast proportional der Menge dieser.

Von den übrigen untersuchten Elektrolyten dieser Gruppe zeigen einige z. B. Schwefelsäure und Baryumhydroxyd das Verhalten eines binären Elektrolytes, obwohl sie sich nicht, entsprechend der stufenweisen Dissociation, dem Guldberg-Waageschen Gesetz fügen. Diese Erscheinung steht nicht mit jener in Widerspruch; die Dissociationstendenz der einzelnen Säurewasserstoffe, bezw. Hydroxyde kann trotzdem verschieden sein.

Wenn der Charakter des Komplexes HSO_4' der einer mässig starken Säure, wie etwa der Milchsäure, ist, so wird eine ausgeprägte Neutralisation des einen oder des anderen Komplexes nicht hervortreten können, sondern die Kurve für die eine Säure durch diejenige der anderen in komplizierter Weise beeinflusst. Der Anfang wird etwas steiler verlaufen als bei einer einbasischen Säure und nach dem Ende zu werden die Werte der Potentialdifferenzen etwas kleiner sein als für eine mässig starke Säure. Mit anderen Worten der steile Teil wird in die Länge gezogen.

Die thermochemischen Untersuchungen von J. Thomsen zeigen für die beiden Körper normale Verhältnisse.

Organische Säuren.

Es gelangten folgende Säuren zur Untersuchung: Bernstein-, Wein-, Citronen- und Mellithsäure.

Die Besprechung der Resultate kann sehr kurz gefasst werden, da hier nicht die Mannigfaltigkeit der Dissociationsverhältnisse der zahlreichen organischen Verbindungen behandelt oder eine Zusammen-

fassung der zur Lösung dieser Frage angestellten Untersuchungen gegeben werden soll.

Aus Leitfähigkeitsmessungen ist bekannt, dass diese Säuren, wenigstens die drei ersten, bis zu grossen Verdünnungen dem Massenwirkungsgesetz folgen, woraus hervorgeht, dass sie sich in Bezug auf die Dissociation wie einbasische Säuren verhalten.

Die allgemeinen Resultate der Versuche von Thomsen[1]) sind, dass die Wärmeentwicklung sehr annähernd der Natronmenge proportional und für die einzelnen Äquivalente nicht sehr verschieden, für das zweite Äquivalent für die einen grösser (Oxalsäure), für andere kleiner (Bernsteinsäure) als für das erste ist.

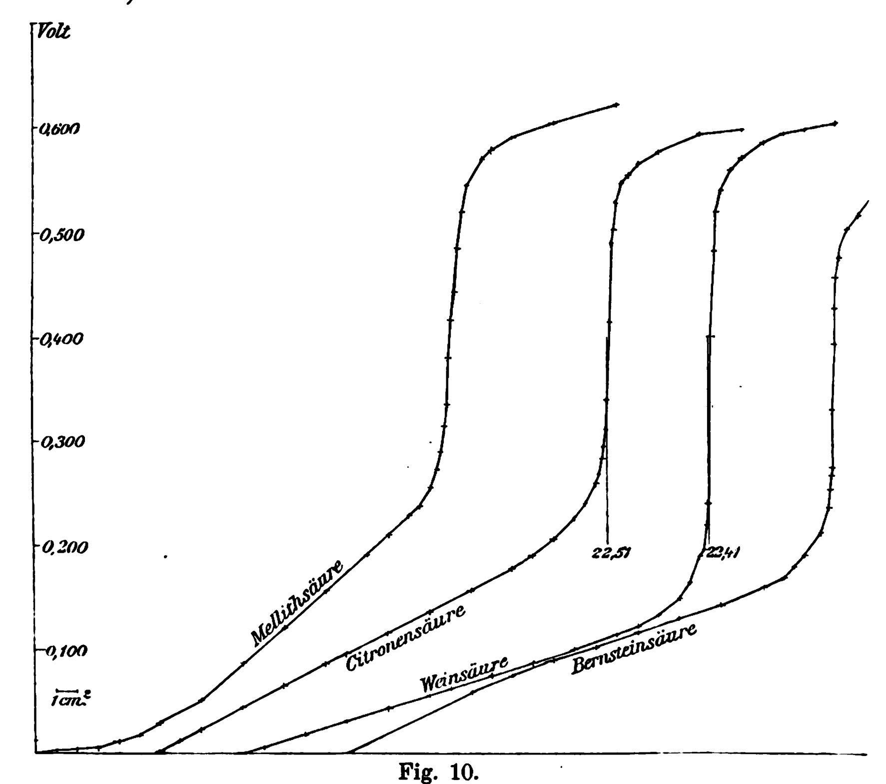


Fig. 10.

Die Versuche ergeben für Bernsteinsäure (Fig. 10), dass die Kurve Ähnlichkeit mit denen schwacher binärer Elektrolyte zeigt. Bei Wein-

[1]) Ostwald, l. c. S. 189. Die Neutralisationswärme der Mellithsäure ist von Berthellot, Compt. rend. **103,** 1199 gemessen worden; die Wärmetönung ist für die ersten Äquivalente Natronlauge nicht sehr verschieden und nimmt dann stufenweise ab.

und Citronensäure ist der Verlauf bis zu neun Zehntel des Vorganges geradlinig, die Potentialdifferenz wächst also proportional der zugesetzten Natronmenge. In diesem Verhalten schliessen sich diese Säuren ganz der auf Tafel 5 angegebenen Milchsäuretitration an, bei welch letzterer nur geringe Abweichungen vom geradlinigen Verlauf zu erkennen sind.

Trägt man bei irgend einer Konzentrationskette auf die Abscissen den Logarithmus des Konzentrationsverhältnisses und auf die Ordinaten die zugehörigen Potentialdifferenzen, so ist die Gestalt der Kurve eine gerade Linie. Durch Kombination der obigen Thatsache mit dieser letzteren ergiebt sich, dass die aufgetragenen Mengen der Titrierflüssigkeit dem Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration proportional sind.

Obgleich diese Messungen wegen der nicht angestrebten grösseren Genauigkeit einerseits und Nichtberücksichtigung der Flüssigkeitspotentiale andererseits nicht ganz sichere Schlüsse über die Konzentration der Wasserstoffionen zulassen, scheint mir diese Beziehung doch deutlich genug hervorzutreten.

Ein etwas abweichendes Verhalten zeigt Mellithsäure. Die Lösung war von der Stärke, dass 22·72 ccm 20·04 ccm der Basis beim Titrieren mit Phenolphtaleïn entsprachen. Äthylorange reagiert nur auf das erste Wasserstoffatom. Nach Zusatz von 3·5 ccm der Titrierflüssigkeit tritt Verfärbung ein (ein Sechstel des Säurewasserstoffs würde 3·34 ccm gebrauchen), welche allmählich deutlicher werdend, bei weiteren 1·3 ccm einer rein gelben Farbe Platz macht.

Diese Beobachtung kommt auch in der Titrationskurve zum Ausdruck, welche für den Anfang wenig geneigt und gekrümmt in einen ausgesprochen linearen Verlauf übergeht.

Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit dem Verlauf der Kurve einer einbasischen Säure von mittlerer Stärke ergiebt, dass jene Beobachtungen die am Anfange dieses Abschnittes angegebenen Erfahrungen erweitern: Diese Säuren verhalten sich zum Teil beim Neutralisieren wie binäre Elektrolyte.

7. Schlussfolgerungen.

Die allgemeinen Folgerungen, welche sich aus der Untersuchung ergeben, sind:

1. Für sämtliche mit den gebräuchlichen Indikatoren titrierbaren Säuren und Basen erweist sich die Methode als brauchbar.

2. Wenn auch die Methode in Fällen, wo Phenolphtaleïn und Äthylorange einen deutlichen Umschlag geben, diesen an Bequemlichkeit



nachsteht, so hat sie doch den Vorzug, dass sie auch bei gefärbten Flüssigkeiten angewendet werden kann.

3. Säuren und Basen, welche mit den Indikatoren nicht reagieren, können unter Umständen mit Hilfe des elektrometrischen Verfahrens mit annähernder Genauigkeit bestimmt werden.

4. Die Kurven geben eine bildliche Darstellung über die Art der Wasserstoffionenabspaltung und sind deshalb geeignet, in gewissen Fällen zur Entscheidung von Fragen über die Beständigkeit der Salze in wässeriger Lösung beizutragen.

5. Der Gesamtverlauf der Titrationskurven steht in einer gewissen Beziehung zur Dissociationskonstante der betreffenden Körper.

6. Die von Arrhenius eingeführte Auffassung von Wasser als Elektrolyt erhält eine neue Stütze, insofern die darauf gegründeten Rechnungen sich der Erfahrung anschliessen.

7. Die von Ostwald aufgestellte Theorie der Gasketten erfährt durch die Versuche eine Bestätigung.

Ueber thermokinetische Eigenschaften thermodynamischer Potentiale.

Von

Ladislaus Natanson [1]).

In der vorliegenden Abhandlung beabsichtigen wir einige Eigenschaften der thermodynamischen Potentiale zu behandeln, welche sich aus dem sogen. thermokinetischen Prinzip ergeben. In betreff auf dasselbe verweisen wir auf das Bulletin Intern. de l' Acad. d. Sc. de Cracovie, Mars 1896, sowie diese Zeitschrift **21**, 193. Man vergleiche auch diese Zeitschrift **10**, 733.

§ 1. Der Zustand des zu betrachtenden Systems sei zur Zeit t durch die Werte gewisser untereinander unabhängiger Variabelen p_j, sowie deren Ableitungen nach der Zeit $r_j = dp_j/dt$ vollständig bestimmt. Die Energie des Systems soll sich in zwei Teile zerlegen lassen, und zwar soll der eine, T, eine von den p_j und r_j abhängige, in Bezug auf diese letzteren homogene Funktion zweiten Grades bilden, während der zweite Teil U in beliebiger Weise von den p_j, jedoch nur von denselben, abhängen kann. Wir wollen voraussetzen, dass sich die Variabelen p_j, r_j um δp_j, δr_j geändert haben; dann sollen die Energien T und U Änderungen δT und δU erfahren, eine Wärmemenge δQ soll vom System aufgenommen und eine Arbeitsmenge δW von aussen am System verrichtet werden. Wir denken uns diese Quantitäten folgendermassen gebildet:

$$\delta W = \Sigma_j A_j \delta p_j; \tag{1}$$

$$\delta Q = \Sigma_j B_j \delta p_j. \tag{2}$$

Ferner, wir nehmen an, dass sich die Koëffizienten A_j, B_j in „umkehrbare“ A_j^0, B_j^0 und „nicht umkehrbare“ A_j', B_j' Bestandteile zerlegen lassen:

$$A_j = A_j^0 + A_j' \tag{3}$$

$$B_j = B_j^0 + B_j' \tag{4}$$

[1]) Der Krakauer Akad. der Wiss. vorgelegt am 5. Juli 1897 und mit einigen Abänderungen aus d. Rozprawy W. M. P. Ak. Um. **34**, 67 übersetzt.

und zwar auf folgendem Wege. Gleichungen (3) und (4), in (1) und (2) eingesetzt, liefern:

$$\delta^0 W = \Sigma_j A_j^0 \delta p_j; \quad \delta' W = \Sigma_j A_j' \delta p_j; \tag{5}$$

$$\delta^0 Q = \Sigma_j B_j^0 \delta p_j; \quad \delta' Q = \Sigma_j B_j' \delta p_j. \tag{6}$$

Hierin sollen nun die A_j^0 und B_j^0 Funktionen der p_j allein darstellen, weswegen, wenn wir anstatt sämtlicher δp_j die $dp_j = r_j dt$ einsetzen, daraus sich die „umkehrbaren“ Ausdrücke

$$d^0 W = \Sigma_j A_j^0 \, dp_j \tag{7}$$

$$d^0 Q = \Sigma_j B_j^0 \, dp_j \tag{8}$$

ergeben, welche ihr Vorzeichen ändern, sobald es sämtliche dp_j oder r_j ändern. Dagegen sollen die A_j' und B_j' Funktionen sowohl der p_j als der r_j sein, welche die Eigenschaft besitzen, dass die Ausdrücke

$$d' W = \Sigma_j A_j' \, dp_j \tag{9}$$

$$d' Q = \Sigma_j B_j' \, dp_j \tag{10}$$

nicht ihr Vorzeichen ändern, wenn es bei sämtlichen dp_j oder r_j geändert wird. Diese Ausdrücke (9) und (10) werden dann als „nicht umkehrbare“ bezeichnet. (In der oben citierten Abhandlung: Über die Gesetze nicht umkehrbarer Vorgänge, ist die unmögliche und auch unnötige Annahme erwähnt worden, dass die Arbeit dW in ausschliesslich umkehrbarer Weise geleistet werde; dies wolle man berichtigen gemäss dem oben Gesagten.)

Eine Zeitperiode von $t = t_0$ bis $t = t_1$ sei gegeben. Die Variationen δp_j, δr_j und die ihnen entsprechenden δT, δU, δQ, δW seien, zwischen $t = t_0$ und $t = t_1$, differentierbare Funktionen der Zeit, welche an den Grenzen dieser Zeitperiode verschwinden; dabei bleibt die Zeit selbst von der Variation ausgeschlossen. Dann lässt sich als der allgemeinste Ausdruck des thermokinetischen Prinzips die Gleichung ansehen:

$$\int_{t_0}^{t_1} dt \, \{\delta T - \delta U + \delta Q + \delta W\} = 0, \tag{I}$$

wo nach dem oben Gesagten:

$$\delta T = \sum_j \frac{\partial T}{\partial p_j} \delta p_j + \sum_j \frac{\partial T}{\partial r_j} \delta r_j; \tag{11}$$

$$\delta U = \sum_j \frac{\partial U}{\partial p_j} \delta p_j; \tag{12}$$

$$\delta Q = \Sigma_j (B_j^0 + B_j') \, \delta p_j; \tag{13}$$

$$\delta W = \Sigma_j (A_j^0 + A_j') \, \delta p_j. \tag{14}$$

Aus (I) ergeben sich daher unmittelbar die Gleichungen:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial r_j}\right) - \frac{\partial T}{\partial p_j} + \frac{\partial U}{\partial p_j} - (B_j{}^0 + B_j') - (A_j{}^0 + A_j') = 0, \qquad (15)$$

d. h. die von Lord Rayleigh und von v. Helmholtz angedeuteten, von Herrn Duhem in ihrer vollen Allgemeinheit aufgestellten, thermokinetischen Lagrangeschen Gleichungen.

§ 2. Während das obige System von Variabelen ein vollkommen beliebiges war, wollen wir jetzt ein etwas bestimmteres anwenden, und zwar folgendes: die absolute Temperatur des Systems ϑ sowie sonstige Variabelen q_i, welche willkürlich bleiben mögen. Wir nehmen an, dass die früheren Variabelen p_j in § 1 sich als Funktionen der neu eingeführten ϑ, q_i darstellen lassen, d. h. dass

$$p_j = p_j(q_i, \vartheta); \qquad (1)$$

$$r_j = r_j(q_i, \vartheta, \theta), \qquad (2)$$

wo

$$s_i = dq_i \,/\, dt \text{ und } \theta = d\vartheta \,/\, dt \qquad (3)$$

gesetzt worden ist und die Buchstaben q_i und s_i, in (1) und (2), sämtliche q_i und s_i vorzustellen haben. Die Wärmemengen $\delta^0 Q$ und $\delta' Q$, sowie die Arbeitsmengen $\delta^0 W$ und $\delta' W$ werden wir jetzt wie folgt zu schreiben haben:

$$\delta^0 Q = \Sigma_i R_i{}^0 \delta q_i + R_\vartheta{}^0 \delta\vartheta; \qquad (4)$$

$$\delta' Q = \Sigma_i R_i' \, \delta q_i + R_\vartheta' \, \delta\vartheta; \qquad (5)$$

$$\delta^0 W = \Sigma_i P_i{}^0 \delta q_i + P_\vartheta{}^0 \delta\vartheta; \qquad (6)$$

$$\delta' W = \Sigma_i P_i' \, \delta q_i + P_\vartheta' \, \delta\vartheta, \qquad (7)$$

wenn

$$R_i{}^0 = \Sigma_j B_j{}^0 \frac{\partial p_j}{\partial q_i}; \quad R_\vartheta{}^0 = \Sigma_j B_j{}^0 \frac{\partial p_j}{\partial \vartheta}; \qquad (8)$$

$$R_i' = \Sigma_j B_j' \frac{\partial p_j}{\partial q_i}; \quad R_\vartheta' = \Sigma_j B_j' \frac{\partial p_j}{\partial \vartheta}; \qquad (9)$$

$$P_i{}^0 = \Sigma_j A_j{}^0 \frac{\partial p_j}{\partial q_i}; \quad P_\vartheta{}^0 = \Sigma_j A_j{}^0 \frac{\partial p_j}{\partial \vartheta}; \qquad (10)$$

$$P_i' = \Sigma_j A_j' \frac{\partial p_j}{\partial q_i}; \quad P_\vartheta' = \Sigma_j A_j' \frac{\partial p_j}{\partial \vartheta}. \qquad (11)$$

Wir denken uns die Werte (1) der Variabelen p_j in die Funktion U dieser Variabelen eingesetzt, wodurch wir eine Funktion $U(q_i, \vartheta)$ erhalten; und ebenso die Werte (1) und (2) der Variabelen p_j und r_j in die von denselben abhängige Funktion T eingesetzt, welche sich dann in eine Funktion $T(q_i, s_i, \vartheta, \Theta)$ verwandelt. Setzen wir noch voraus, dass

an den Grenzen der Zeitperiode $t = t_0$ und $t = t_1$ die δq_i und $\delta\vartheta$ verschwinden, so können wir schreiben

$$\int_{t_0}^{t_1} dt \Big(\sum_i \frac{\partial T}{\partial q_i}\delta q_i + \sum_i \frac{\partial T}{\partial s_i}\delta s_i + \frac{\partial T}{\partial \vartheta}\delta\vartheta + \frac{\partial T}{\partial \theta}\delta\theta - \tag{12}$$

$$- \sum_i \frac{\partial U}{\partial q_i}\delta q_i - \frac{\partial U}{\partial \vartheta}\delta\vartheta +$$

$$+ \Sigma_i R_i^0 \delta q_i + R_\vartheta^0 \delta\vartheta + \Sigma_i R_i' \delta q_i + R_\vartheta' \delta\vartheta +$$

$$+ \Sigma_i P_i^0 \delta q_i + P_\vartheta^0 \delta\vartheta + \Sigma_i P_i' \delta q_i + P_\vartheta' \delta\vartheta \Big) = 0;$$

diese Gleichung bringt das thermokinetische Prinzip, bei der getroffenen Wahl der Variabelen, zum Ausdruck.

Beachtet man, dass

$$\int_{t_0}^{t_1} dt \left\{ \frac{\partial T}{\partial \theta}\delta\theta + \delta\vartheta \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \theta}\right) \right\} = 0 \tag{13}$$

und berücksichtigt, dass die Variationen δq_i, $\delta\vartheta$ unter einander unabhängig sind, so zerfällt die Gleichung (12) von selbst in:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \Theta}\right) - \frac{\partial T}{\partial \vartheta} + \frac{\partial U}{\partial \vartheta} - (R_\vartheta^0 + R_\vartheta') - (P_\vartheta^0 + P_\vartheta') = 0 \tag{14}$$

und zweitens in:

$$\left.\begin{aligned} &\int_{t_0}^{t_1} dt \Big(\sum_i \frac{\partial T}{\partial q_i}\delta q_i + \sum_i \frac{\partial T}{\partial s_i}\delta s_i - \sum_i \frac{\partial U}{\partial q_i}\delta q_i + \\ &\quad + \Sigma_i (R_i^0 + R_i')\delta q_i + \Sigma_i (P_i^0 + P_i')\delta q_i \Big) = 0; \end{aligned}\right\} \tag{II}$$

der getroffenen Wahl der Variabelen entsprechend, darf diese Gleichung als die „isothermische“ Form des thermokinetischen Prinzips angesehen werden. Wir könnten dieselbe durch Transformation der Gleichungen des § 1 gewinnen, z. B. folgendermassen. Nach dem oben Gesagten ist [Gl. (15), § 1 und Gl. (8), (9), (10), (11) in § 2]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial \vartheta} &= \sum_j \frac{\partial U}{\partial p_j}\frac{\partial p_j}{\partial \vartheta} \\ &= \sum_j \frac{\partial p_j}{\partial \vartheta}\left(-\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial r_j}\right) + \frac{\partial T}{\partial p_j}\right) + R_\vartheta^0 + R_\vartheta' + P_\vartheta^0 + P_\vartheta'. \end{aligned} \tag{15}$$

Andererseits ist augenscheinlich

$$\frac{\partial r_j}{\partial s_i} = \frac{\partial p_j}{\partial q_i}; \qquad \frac{\partial r_j}{\partial \theta} = \frac{\partial p_j}{\partial \vartheta}, \tag{16}$$

daher

$$\frac{\partial T}{\partial \theta} = \sum_j \frac{\partial T}{\partial r_j}\frac{\partial r_j}{\partial \theta} = \sum_j \frac{\partial T}{\partial r_j}\frac{\partial p_j}{\partial \vartheta}, \tag{17}$$

woraus sich ergiebt

$$\sum_j \frac{\partial p_j}{\partial \vartheta}\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial r_j}\right) = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \theta}\right) - \sum_j \frac{\partial T}{\partial r_j}\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial p_j}{\partial \vartheta}\right) \tag{18}$$

$$= \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \theta}\right) - \sum_j \frac{\partial T}{\partial r_j}\frac{\partial r_j}{\partial \vartheta}$$

oder endlich

$$\sum_j \frac{\partial p_j}{\partial \vartheta}\left(\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial r_j}\right) - \frac{\partial T}{\partial p_j}\right) = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \theta}\right) - \frac{\partial T}{\partial \vartheta}. \tag{19}$$

Vergleichen wir diese Gleichung mit Gl. (15), so gelangen wir sofort zu der obigen Gleichung (14). Und endlich, wenn wir in Gl. I, § 1, die Variationen δT, δU, δQ und δW nach den δp_j und δr_j entwickeln und dann

$$\delta p_j = \sum_i \frac{\partial p_j}{\partial q_i}\delta q_i + \frac{\partial p_j}{\partial \vartheta}\delta\vartheta \tag{20}$$

$$\delta r_j = \sum_i \frac{\partial r_j}{\partial q_i}\delta q_i + \sum_i \frac{\partial r_j}{\partial s_i}\delta s_i + \frac{\partial r_j}{\partial \vartheta}\delta\vartheta + \frac{\partial r_j}{\partial \theta}\delta\theta \tag{21}$$

setzen, so folgt daraus obige Gl. (12), welche, mit Gl. (14) zusammen die Gleichung (II) liefert.

Aus der Gleichung (II) werden ohne weiteres die auf die Variabelen q_i bezüglichen Lagrangeschen Gleichungen erhalten:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial s_i}\right) - \frac{\partial T}{\partial q_i} + \frac{\partial U}{\partial q_i} - (R_i^0 + R_i') - (P_i^0 + P_i') = 0; \tag{22}$$

obige Gleichung (14) stellt bereits die letzte, der Variabelen ϑ entsprechende, Lagrangesche Gleichung dar.

Man setze:

$$\frac{\partial U}{\partial q_i} - R_i^0 = \frac{\partial V}{\partial q_i}, \tag{23}$$

indem man mit V eine Funktion der Variabelen q_i und ϑ bezeichnet; dann ist die Definition von V noch jedenfalls durch die Angabe von $\partial V/\partial\vartheta$ zu vervollständigen. Wir werden finden, dass die „freie Energie“ unter den möglichen V-Funktionen einen besonderen Fall bedeutet.



§ 3. Gewisse Annahmen sollen jetzt eingeführt werden, welche geeignet sind, die abstrakte Allgemeinheit unserer Sätze zu beschränken und sie der Anwendung auf physikalische Probleme näher zu rücken.

Annahme A. Es sei

$$\delta^0 Q = \vartheta \delta S, \tag{1}$$

wo S die Entropie, eine Funktion der q_i und ϑ, bezeichnet. Dann ist unser System derjenigen Gestalt des Carnot-Clausiusschen Prinzips unterworfen, welche sich auf umkehrbare Prozesse bezieht. Wir haben

$$R_i^0 = \vartheta \frac{\partial S}{\partial q_i}; \qquad R_\vartheta^0 = \vartheta \frac{\partial S}{\partial \vartheta}. \tag{2}$$

Annahme B. Wir setzen

$$P_\vartheta^0 = 0; \qquad P_\vartheta' = 0; \tag{3}$$

dann bilden, nach einer von Herrn Duhem vorgeschlagenen Terminologie, die Variabelen q_i, ϑ ein System von „normalen" Variabelen. Wir wollen noch

$$R_\vartheta' = 0; \qquad \frac{\partial T}{\partial \vartheta} = 0; \qquad \frac{\partial T}{\partial \theta} = 0 \tag{4}$$

voraussetzen. Unter diesen Annahmen dürfen wir der „isothermischen" Fassung (II) des thermokinetischen Prinzips die Gestalt geben:

$$\int_{t_0}^{t_1} dt \left\{ \delta T - \sum_i \frac{\partial V}{\partial q_i} \delta q_i + \delta' Q + \delta W \right\} = 0, \tag{IIa}$$

worin jetzt [vgl. (23), § 2]

$$\frac{\partial V}{\partial q_i} = \frac{\partial U}{\partial q_i} - \vartheta \frac{\partial S}{\partial q_i}. \tag{5}$$

Gleichung (14), § 2, liefert hier

$$\frac{\partial U}{\partial \vartheta} - \vartheta \frac{\partial S}{\partial \vartheta} = 0. \tag{6}$$

Wir wollen eine Funktion F der Variabelen q_i und ϑ aufsuchen, welche zu den eben besprochenen Funktionen V (§ 2) gehören und daher die Beziehungen

$$\frac{\partial F}{\partial q_i} = \frac{\partial U}{\partial q_i} - \vartheta \frac{\partial S}{\partial q_i} \tag{7}$$

befriedigen soll, andererseits aber die Bedingung

$$\frac{\partial F}{\partial \vartheta} = -S \tag{8}$$

erfülle. Es ist





$$\delta F = \sum_i \frac{\partial F}{\partial q_i} \delta q_i + \frac{\partial F}{\partial \vartheta} \delta \vartheta, \tag{9}$$

woraus, wegen der Gleichungen (6), (7) und (8), sich ergiebt

$$\delta F = \delta (U - \vartheta S). \tag{10}$$

Jetzt wollen wir in entgegengesetzter und zugleich allgemeinerer Weise verfahren. Wir lassen die Annahme B fallen, indem wir nur Annahme A aufrecht halten, und definieren eine Funktion F vermittelst der Gleichung

$$F = U - \vartheta S. \tag{11}$$

Dann lauten die Lagrangeschen Gleichungen folgendermassen: für die Variabelen q_i:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial s_i}\right) - \frac{\partial T}{\partial q_i} + \frac{\partial F}{\partial q_i} - R_i' - (P_i^0 + P_i') = 0; \tag{12}$$

und für die Temperatur ϑ:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \theta}\right) - \frac{\partial T}{\partial \vartheta} + \frac{\partial F}{\partial \vartheta} + S - R_\vartheta' - (P_\vartheta^0 + P_\vartheta') = 0. \tag{13}$$

Die Gleichungen (12) sind bereits von Herrn Duhem gegeben worden.

Befindet sich das System in umkehrbarem Gleichgewichte, so reduzieren sich unsere thermokinetischen Gleichungen auf die Beziehungen

$$\frac{\partial F}{\partial q_i} - P_i^0 = 0, \tag{14}$$

$$\frac{\partial F}{\partial \vartheta} + S - P_\vartheta^0 = 0, \tag{15}$$

welche, wie aus der Thermodynamik bekannt, diesem Falle entsprechen.

Noch folgenden Satz wollen wir erwähnen. Wir legen beide Annahmen, A und B, zu Grunde. Dann ist, wie leicht ersichtlich,

$$\sum_i \frac{\partial F}{\partial q_i} \delta q_i = \delta U - \vartheta \delta S, \tag{16}$$

woraus folgt, dass der Differentialausdruck $\Sigma_i \partial F / \partial q_i . \delta q_i$: a. bei isothermischen und b. bei isentropischen Vorgängen ein vollständiges Differential bildet. In diesen beiden Fällen darf man also von einer Funktion F reden, welche sich verhält, als ob sie nur die Variabelen q_i enthielte. Derartige Fälle werden in der Hydrodynamik, Akustik, in der Elastizitätstheorie fortwährend behandelt; in der Anwendung auf diese Disziplinen lässt sich die ganze Tragweite des vorgetragenen Satzes erkennen, welcher grossen Wissenszweigen zu Grunde liegt.

§ 4. Wir wollen nun ein drittes System von Variabelen betrachten, und zwar: die absolute Temperatur des Systems ϑ; sämtliche umkehrbare dynamische Koëffizienten P_1^0, P_2^0, u. s. w. (wir wollen sie allgemeiner mit P_k^0 bezeichnen); andere Variabelen m_1, m_2, ... endlich, die allgemein m_h heissen und so gewählt sein sollen, dass sie, mit ϑ und den P_k^0 zusammengenommen, den Zustand des Systems in jedem Zeitaugenblicke vollständig zu definieren vermögen. Dann können wir setzen:

$$q_i = q_i(m_h, P_k^0, \vartheta); \tag{1}$$

$$s_i = s_i(m_h, \mu_h, P_k^0, \Pi_k, \vartheta, \theta), \tag{2}$$

wo zur Abkürzung

$$\mu_h = dm_h / dt; \qquad \Pi_k = dP_k^0 / dt \tag{3}$$

gesetzt worden ist.

Wir denken uns die Werte (1) der q_i und diejenigen (2) der s_i in die Funktionen eingesetzt, welche die Abhängigkeit von T und von U von den q_i und s_i, resp. den q_i, bestimmen; dann wird T als eine Funktion der m_h, μ_h, P_k^0, Π_k, ϑ, θ und U als eine Funktion der m_h, der P_k^0 und ϑ erhalten. Wir nehmen an, dass an den Grenzen t_0 und t_1 der Zeit die Variationen δm_h, δP_k^0 und $\delta\vartheta$ verschwinden. Das thermokinetische Prinzip nimmt dann folgende Gestalt an:

$$\left.\begin{aligned}
\int_{t_0}^{t_1} dt \Bigg(& \sum_h \frac{\partial T}{\partial m_h}\delta m_h + \sum_h \frac{\partial T}{\partial \mu_h}\delta\mu_h + \sum_k \frac{\partial T}{\partial P_k^0}\delta P_k^0 + \\
& + \sum_k \frac{\partial T}{\partial \Pi_k}\delta \Pi_k + \frac{\partial T}{\partial \vartheta}\delta\vartheta + \frac{\partial T}{\partial \theta}\delta\theta - \\
& - \sum_h \frac{\partial U}{\partial m_h}\delta m_h - \sum_k \frac{\partial U}{\partial P_k^0}\delta P_k^0 - \frac{\partial U}{\partial \vartheta}\delta\vartheta + R_\vartheta^0\,\delta\vartheta + \\
& + \sum_h \sum_i (R_i^0 + R_i')\frac{\partial q_i}{\partial m_h}\delta m_h + \sum_k \sum_i (R_i^0 + R_i')\frac{\partial q_i}{\partial P_k^0}\delta P_k^0 + \\
& \qquad + \sum_i (R_i^0 + R_i')\frac{\partial q_i}{\partial \vartheta}\delta\vartheta \\
& + \sum_h \sum_i (P_i^0 + P_i')\frac{\partial q_i}{\partial m_h}\delta m_h + \sum_k \sum_i (P_i^0 + P_i')\frac{\partial q_i}{\partial P_k^0}\delta P_k^0 + \\
& \qquad + \sum_i (P_i^0 + P_i')\frac{\partial q_i}{\partial \vartheta}\delta\vartheta \Bigg) = 0.
\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Dabei ist gleich hier, der Einfachheit wegen,

$$R_\vartheta' = 0; \qquad P_\vartheta{}^0 = 0; \qquad P_\vartheta' = 0 \tag{5}$$

vorausgesetzt worden.

Beachtet man die selbstverständlichen Gleichungen

$$\int_{t_0}^{t_1} dt \left\{ \frac{\partial T}{\partial \theta} \delta\theta + \delta\vartheta \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \theta}\right) \right\} = 0 \tag{6}$$

$$\int_{t_0}^{t_1} dt \left\{ \sum_k \frac{\partial T}{\partial \Pi_k} \delta \Pi_k + \sum_k \delta P_k{}^0 \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \Pi_k}\right) \right\} = 0 \tag{7}$$

sowie den Umstand, dass die Variationen der Variabelen m_h, $P_k{}^0$, ϑ untereinander völlig unabhängig sind, so zerfällt Gleichung (4) in:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \theta}\right) - \frac{\partial T}{\partial \vartheta} + \frac{\partial U}{\partial \vartheta} - R_\vartheta{}^0 - \sum_i (R_i{}^0 + R_i') \frac{\partial q_i}{\partial \vartheta} - \sum_i (P_i{}^0 + P_i') \frac{\partial q_i}{\partial \vartheta} = 0; \tag{8}$$

ferner in

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \Pi_k}\right) - \frac{\partial T}{\partial P_k{}^0} + \frac{\partial U}{\partial P_k{}^0} - \sum_i (R_i{}^0 + R_i') \frac{\partial q_i}{\partial P_k{}^0} - \sum_i (P_i{}^0 + P_i') \frac{\partial q_i}{\partial P_k{}^0} = 0 \tag{9}$$

und endlich in:

$$\begin{gathered} \int_{t_0}^{t_1} dt \Big(\sum_h \frac{\partial T}{\partial m_h} \delta m_h + \sum_h \frac{\partial T}{\partial \mu_h} \delta \mu_h - \\ - \sum_h \frac{\partial \Omega}{\partial m_h} \delta m_h + \sum_h \sum_i (R_i' + P_i') \frac{\partial q_i}{\partial m_h} \delta m_h \Big) = 0, \end{gathered} \tag{III}$$

wo bereits

$$\frac{\partial \Omega}{\partial m_h} = \frac{\partial U}{\partial m_h} - \sum_i (R_i{}^0 + P_i{}^0) \frac{\partial q_i}{\partial m_h} \tag{10}$$

gesetzt worden ist. Wir dürfen die Gleichung (III) als die „isothermisch-isodynamische" Fassung des thermokinetischen Prinzips bezeichnen, da in derselben weder ϑ, noch die $P_k{}^0$, sondern lediglich die Variabelen m_h auftreten; dass dieselbe zu der isothermischen Gleichung (II), § 2, in enger Analogie sich befindet, bedarf kaum besonders hervorgehoben zu werden. Auch diese Gleichung können wir durch Transformation der früher gewonnenen ableiten, z. B. auf folgendem Wege. Da wir über R_ϑ', $P_\vartheta{}^0$ und P_ϑ' die Hypothese (5) oben bereits angenommen haben, so wird jetzt Gleichung (14), § 2

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \theta}\right)_q - \left(\frac{\partial T}{\partial \vartheta}\right)_q + \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_q - R_\vartheta{}^0 = 0, \tag{11}$$

wo die früheren Differentialquotienten, um jeder Zweideutigkeit vorzubeugen, von den jetzigen (welche wir $(\partial T/\partial \vartheta)_{mP}$ u. s. w. schreiben wollen) explicite unterschieden werden sollen. Ferner ist

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_{mP} = \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_q + \sum_i \frac{\partial U}{\partial q_i}\frac{\partial q_i}{\partial \vartheta} \tag{12}$$

und daraus, wenn obige Gleichung (11) sowie die Gleichung (22), § 2, zu Hilfe gezogen werden, folgt

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_{mP} + R_\vartheta{}^0 + \sum_i (R_i{}^0 + R_i' + P_i{}^0 + P_i')\frac{\partial q_i}{\partial \vartheta} = \\ = \sum_i \frac{\partial q_i}{\partial \vartheta}\left(\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial s_i}\right) - \frac{\partial T}{\partial q_i}\right) + \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \theta}\right)_q - \left(\frac{\partial T}{\partial \vartheta}\right)_q. \tag{13}$$

Andererseits haben wir

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \theta}\right)_{mP} = \left(\frac{\partial T}{\partial \theta}\right)_q + \sum_i \frac{\partial T}{\partial s_i}\frac{\partial s_i}{\partial \theta} = \left(\frac{\partial T}{\partial \theta}\right)_q + \sum_i \frac{\partial T}{\partial s_i}\frac{\partial q_i}{\partial \vartheta}, \tag{14}$$

woraus sich

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \theta}\right)_{mP} = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \theta}\right)_q + \sum_i \frac{\partial q_i}{\partial \vartheta}\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial s_i}\right) + \sum_i \frac{\partial T}{\partial s_i}\frac{\partial s_i}{\partial \vartheta} \tag{15}$$

und endlich

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \theta}\right)_{mP} - \left(\frac{\partial T}{\partial \vartheta}\right)_{mP} = \sum_i \frac{\partial q_i}{\partial \vartheta}\left(\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial s_i}\right) - \frac{\partial T}{\partial q_i}\right) + \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \theta}\right)_q - \left(\frac{\partial T}{\partial \vartheta}\right)_q \tag{16}$$

leicht ergiebt. Verbindet man Gleichung (16) mit der obigen (13), so kommt die frühere Gleichung (8), worin selbstverständlich die Differentialquotienten $\partial T/\partial \theta$ u. s. w. in der jetzigen Schreibweise mit dem Index mP zu behaften wären. In ganz ähnlicher Weise lässt sich das System von Gleichungen (9) gewinnen. Entwickeln wir schliesslich, in Gleichung (II), § 2, die Variationen δq_i, δs_i nach den δm_h, $\delta P_k{}^0$ und $\delta\vartheta$, resp. nach δm_h, $\delta \mu_h$, $\delta P_k{}^0$, $\delta \Pi_k$, $\delta\vartheta$ und $\delta\theta$, so ergiebt sich obige Gleichung (4), welche, mit den Gleichungen (8) und (9) zusammengenommen, die Gleichung (III) liefert.

Die Grundgleichung (III) führt nun ihrerseits auf die thermokinetischen Gleichungen:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \mu_h}\right) - \frac{\partial T}{\partial m_h} + \frac{\partial \Omega}{\partial m_h} - \sum_i (R_i' + P_i')\frac{\partial q_i}{\partial m_h} = 0, \tag{17}$$

welche als die auf die Variabelen m_h sich beziehenden **Lagrangeschen Gleichungen** anzusprechen sind. Die oben unter (8) und (9) ange-



führten Gleichungen stellen bereits die übrigen Lagrangeschen Gleichungen dar, welche den Variabelen ϑ und den P_k^0 entsprechen. Derartige Variabelen, wie die hier eingeführten m_h, P_k^0, ϑ, erweisen sich als besonders bequem in der Theorie chemischer Gleichgewichte und Reaktionen. Dass die Gleichungen (17) in derartigen Problemen, wie z. B. dasjenige von der „Geschwindigkeit der Reaktionen", eine fundamentale Rolle zu spielen haben werden, kann keinem Zweifel unterliegen.

Öfters können Fälle vorkommen, in welchen die Energie T von den Variabelen P_k^0, Π_k, ϑ und θ unabhängig ist und nur die m_h und μ_h enthält; wo ferner in den Ausdrücken $\delta' Q$ und $\delta' W$ keine weiteren Variationen als die δm_h auftreten. Dann darf das thermokinetische Prinzip (III) in der Gestalt der Gleichung

$$\int_{t_0}^{t_1} dt \left\{ \delta T - \sum_h \frac{\partial \Omega}{\partial m_h} \delta m_h + \delta' Q + \delta' W \right\} = 0, \qquad \text{(III}^a\text{)}$$

welche sich an die obigen (I) und (II^a) anschliesst, ausgesprochen werden.

§ 5. Bis jetzt ist die Bestimmung der Grösse Ω noch sehr unvollständig geblieben; weder für die $\partial \Omega / \partial P_k^0$ noch für $\partial \Omega / \partial \vartheta$ haben wir Definitionen getroffen. Wir wollen zeigen, dass unter den möglichen Ω-Funktionen das sogen. „vollständige" thermodynamische Potential (oder „le Potentiel thermodynamique sous actions constantes" nach Herrn Duhem) einen besonderen Fall bildet. Dazu wollen wir uns wiederum der Annahme A, § 3, bedienen. Dann ist

$$\sum_i R_i^0 \frac{\partial q_i}{\partial m_h} = \vartheta \frac{\partial S}{\partial m_h}; \qquad (1)$$

$$\sum_i R_i^0 \frac{\partial q_i}{\partial P_k^0} = \vartheta \frac{\partial S}{\partial P_k^0}; \qquad (2)$$

$$\sum_i R_i^0 \frac{\partial q_i}{\partial \vartheta} + R_\vartheta^0 = \vartheta \left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta} \right)_{mP}; \qquad (3)$$

die Entropie S wird jetzt als eine Funktion der m_h, der P_k^0 und der ϑ betrachtet. Aus Gleichung (10), § 4 wird erhalten:

$$\frac{\partial \Omega}{\partial m_h} = \frac{\partial U}{\partial m_h} - \vartheta \frac{\partial S}{\partial m_h} - \sum_i P_i^0 \frac{\partial q_i}{\partial m_h}. \qquad (4)$$

Es sei noch ferner:

$$T = 0; \quad R_i' = 0; \quad P_i' = 0; \qquad (5)$$

dann liefern die Gleichungen (8) und (9) in § 4 folgendes [vgl. oben (3)]:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_{mP} - \vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right)_{mP} - \sum_i P_i^0 \frac{\partial q_i}{\partial \vartheta} = 0; \tag{6}$$

$$\frac{\partial U}{\partial P_k^0} - \vartheta \frac{\partial S}{\partial P_k^0} - \sum_i P_i^0 \frac{\partial q_i}{\partial P_k^0} = 0. \tag{7}$$

Man verlangt eine Funktion $\Phi\,(m_h,\, P_k^0,\, \vartheta)$ zu bilden, welche zu den Ω-Funktionen gehöre (deren Ableitungen $\partial\Phi/\partial m_h$ also nach der obigen Gleichung (4) zu berechnen sind), gleichzeitig aber die Bedingungen erfülle:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P_k^0} = -q_k; \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta} = -S. \tag{8}$$

Wir haben wegen (4) und (8)

$$\delta\Phi = \sum_h \left(\frac{\partial U}{\partial m_h} - \vartheta \frac{\partial S}{\partial m_h} - \sum_i P_i^0 \frac{\partial q_i}{\partial m_h}\right)\delta m_h - \sum_k q_k \delta P_k^0 - S\delta\vartheta \tag{9}$$

und daraus, wenn man (6) und (7) oben beachtet,

$$\delta\Phi = \delta(U - \vartheta S - \Sigma_i P_i^0 q_i). \tag{10}$$

Von diesem Ergebnis wollen wir uns leiten lassen, indem wir die beschränkenden Annahmen (5) oben fallen lassen und abermals allgemeiner nicht umkehrbare Vorgänge behandeln. Als Definition der Funktion Φ setzen wir also

$$\Phi = U - \vartheta S - \Sigma_i P_i^0 q_i; \tag{11}$$

dann bestehen die thermokinetischen Lagrangeschen Gleichungen [vgl. (17), (9), (8) in § 4]:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \mu_h}\right) - \frac{\partial T}{\partial m_h} + \frac{\partial \Phi}{\partial m_h} - \sum_i (R_i' + P_i')\frac{\partial q_i}{\partial m_h} = 0; \tag{12}$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \Pi_k}\right) - \frac{\partial T}{\partial P_k^0} + \frac{\partial \Phi}{\partial P_k^0} + q_k - \sum_i (R_i' + P_i')\frac{\partial q_i}{\partial P_k^0} = 0; \tag{13}$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \theta}\right) - \frac{\partial T}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta} + S - \sum_i (R_i' + P_i')\frac{\partial q_i}{\partial \vartheta} = 0; \tag{14}$$

der Verlauf des Vorganges wird von denselben geregelt. Ist im System umkehrbares Gleichgewicht eingetreten, so muss also

$$\frac{\partial \Phi}{\partial m_h} = 0; \tag{15}$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P_k^0} + q_k = 0; \tag{16}$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta} + S = 0 \tag{17}$$

sein; und diese Gleichungen sind aus der klassischen Thermodynamik genügend bekannt. Gerade aus der überaus einfachen Form der Gl. (15) erklärt sich die wichtige Bedeutung, welche die Funktion Φ in der Theorie chemischer Gleichgewichte erlangt hat. Die thermokinetischen Eigenschaften dieser Funktion finden nun in (12), (13) und (14) ihren Ausdruck.

Wir wollen noch folgenden Satz hervorheben. Es mögen die obigen Gleichungen (4), (6), (7) gelten; dabei wollen wir, in (4), Φ anstatt Ω schreiben. Indem wir Gleichungen (4) mit den respektiven δm_h, Gleichungen (7) mit den δP_k^0 und Gleichung (6) mit $\delta\vartheta$ multiplizieren und die so entstehenden Gleichungen sämtlich addieren, finden wir

$$\sum_h \frac{\partial \Phi}{\partial m_h} \delta m_h = \delta U - \vartheta \delta S - \sum_i P_i^0 \delta q_i; \tag{18}$$

diese Gleichung zeigt, dass der Ausdruck $\Sigma_h \partial \Phi / \partial m_h \cdot \delta m_h$ ein vollständiges Differential bildet 1. wenn ϑ und sämtliche P_k^0 konstante Werte behalten, d. h. wenn es sich um einen „isothermisch-isodynamischen“ Vorgang handelt; 2. wenn S sowie alle q_i konstant bleiben, d. h. wenn der betrachtete Vorgang ein „isentropisch-anergetischer“ ist. Dieser Satz ist für die Theorie chemischer Vorgänge wichtig.

Phasenregel und physikalische Eigenschaften chemischer Verbindungen.

Von

F. Wald (Kladno in Böhmen).

1. Die Phasenregel von Gibbs statuiert bekanntlich einen einfachen Zusammenhang zwischen der Anzahl Phasen r, der Anzahl unabhängiger Variationen v und der Anzahl der unabhängigen Bestandteile ν. Diese Beziehung lautet für den Fall, dass nur Temperaturänderungen und Änderungen eines, allen Phasen gemeinsamen Druckes in Betracht zu ziehen sind,

$$v = \nu + 2 - r.$$

Hätte man es auch noch z. B. mit elektrischen Erscheinungen zu thun, also mit drei verschiedenen physikalischen Umständen, so wäre die Zahl zwei durch die Zahl drei zu ersetzen, und man hätte $v = \nu + 3 - r$.

Man kann die Gibbssche Formel entweder dazu benutzen, um aus der beobachteten Anzahl der unabhängigen Variationen und der Anzahl Phasen die Anzahl der unabhängigen Bestandteile zu erschliessen, welche ja gewöhnlich verschieden ist von der Anzahl chemischer Bestandteile schlechtweg; oder man kann, wenn man bereits über die Anzahl der unabhängigen Bestandteile orientiert ist, aus der Formel die Anzahl der unabhängigen Variationen bestimmen, und in dieser Art pflegt man die Gibbssche Regel am häufigsten zu verwenden.

Es soll nun darauf hingewiesen werden, dass aus der Phasenregel für einen besonderen Fall eine ganze Reihe interessanter Folgerungen gewonnen werden kann.

2. Man denke sich ein Phasensystem, in welchem die Anzahl Phasen r gleich ist der Anzahl unabhängiger Bestandteile ν; dann sind jedenfalls so viele unabhängige Variationen erlaubt, als physikalische Parameter in Betracht kommen. Es ist also der Zustand einer jeden Phase durch die Werte der unabhängigen physikalischen Parameter, z. B. p, t u. s. w. gegeben, und zwar wird im allgemeinen die Zusammensetzung aller Phasen variabel sein.



Nun kann aber der besondere Fall eintreten, dass jede von den r Phasen ein chemisches Individuum ist, und dass also diese Phasen auch bei variablem Druck und variabler Temperatur ihre konstante Zusammensetzung beibehalten und „chemisch rein“ bleiben.

In diesem besonderen Falle werden offenbar Variationen der physikalischen Umstände ohne jeden Einfluss auf unser Phasensystem bleiben, und die Phasen werden sich völlig indifferent verhalten; die einzig möglichen Änderungen der Zusammensetzung haben wir ja durch die gemachte Prämisse chemischer Reinheit der Phasen ausgeschlossen.

Dieses Resultat ist keineswegs befremdend; so ist beispielsweise von mir an anderer Stelle[1]) dargelegt worden, dass im allgemeinen eine Umsetzung von Stoffen mit n Bestandteilen nur dann (ohne Änderung der Zusammensetzung) möglich ist, wenn wenigstens $n+1$ Stoffe an der Umsetzung teilnehmen. Es wird also in vielen Fällen ein solches Phasensystem schon aus dem Grunde keine Umwandlung der Phasen erleiden können, weil dies mit der elementaren Beschaffenheit derselben unverträglich ist. Man erkennt dies in einem speziellen Falle sehr leicht, wenn man sich z. B. die $r=\nu$ Phasen einfach als Elemente denkt; dann fehlt notwendig eine weitere Phase, welche die verschwindenden Bestandteile aufnimmt.

Nun kommt man aber auf den Fall, welchen ich besonders hervorzuheben wünsche, wenn man annimmt, dass unsere Phasen so zusammengesetzt sind, dass sie trotz $\nu=r$ einer Reaktion fähig wären. Es sollen also einige von den vorliegenden Phasen derart zusammengesetzt sein, dass sie sich quantitativ in die übrigen umwandeln können. Dies ist mit $\nu=r$ natürlich nur dann möglich, wenn die Zusammensetzung der Phasen nach irgend einem Abhängigkeitsgesetze geregelt ist; aber für chemische Individuen ist das Vorhandensein solcher Abhängigkeiten in der Zusammensetzung charakteristisch[1]), und unsere Phasen sind ja chemische Individuen. Der vorausgesetzte, besondere Fall ist jedenfalls möglich.

Wir müssen sogleich ersehen, dass durch diese neue Prämisse der Stand der Dinge keine Änderung erleidet: Die chemische Reaktion, welche bloss im Hinblick auf die Zusammensetzung der Phasen ganz wohl möglich wäre, wird doch nicht eintreten.

3. Auf das Ausbleiben einer chemischen Reaktion weit gehende Schlüsse zu bauen geht im allgemeinen nicht an, da eben für das Nichterfolgen eines Vorganges sehr mannigfache Ursachen massgebend sein können. Es kann aber doch gezeigt werden, dass hier Fälle denk-

[1]) Diese Zeitschr. 22, 260–261.



bar sind, welche jede Ausflucht abschneiden, und welche beweisen, dass das Ausbleiben einer Reaktion unter den vorausgesetzten Umständen genau kontrollierbare physikalische Ursachen haben müsse. Dies ist der Fall, wenn die Reaktion, um welche es sich handelt, aus Partialreaktionen zusammengesetzt wird, deren jede prompt eintritt. Eine solche Kombination von Einzelreaktionen zu einer Gesamtreaktion hat aber keine Schwierigkeiten.

Denken wir uns, dass wir bloss mit Druck- und Temperaturvariationen zu rechnen hätten, und dass wir von einer Reihe chemischer Reaktionen ausgehen, bei welchen jedesmal die Anzahl Phasen um eins grösser ist als die Anzahl unabhängiger Bestandteile; auch hier soll jede Phase ein chemisches Individuum sein und bleiben. Wir haben dann in jedem Phasensystem einen abhängigen physikalischen Parameter, z. B. den Druck. Dieser Gleichgewichtsdruck ist für jede einzelne der betrachteten Reaktionen eine eigentümliche Funktion der Temperatur, und jede von unseren Reaktionen ist notwendig mit einer Volumänderung verknüpft. Bei gegebener Temperatur wird das chemisch umgesetzte Quantum der Phasen bei jeder einzelnen Reaktion genau proportioniert der Volumänderung sein, welche wir eintreten lassen. Die Dissociation wasserhaltiger Salze, des Calciumkarbonates u. s. w. liefert Beispiele dieser Art in hinreichender Anzahl.

Denken wir uns nun, dass gewisse Phasen (welche ja zugleich durchwegs chemische Individuen sein sollen) gleichzeitig in mehreren dieser Einzelsysteme vorkommen; dann haben wir es in der Hand, die einzelnen Reaktionen (durch die willkürlichen Volumänderungen) so zu regeln, dass jedesmal in einem der Systeme von einer bestimmten Phase genau diejenige Menge entsteht, welche in einem zweiten Systeme verbraucht wird. Betrachten wir dann die Summe dieser Einzelprozesse, welche wir künstlich in einen bestimmten Zusammenhang gebracht haben, rechnerisch, d. h. nur im Hinblick auf die quantitativen Verhältnisse als einen Gesamtprozess, so können wir jedenfalls durch richtige Wahl der Partialsysteme, resp. Einzelreaktionen zu einem Gesamtprozess kommen, bei welchem die Anzahl der reagierenden Körper gleich oder gar kleiner ist als die Anzahl ihrer unabhängigen Bestandteile. Diese Möglichkeit ist eben durch die Gesetze gegeben, welche die Zusammensetzung chemischer Verbindungen beherrschen.

Der Gesamtprozess, welchen wir uns jetzt denken, spielt sich in einer Reihe von Phasensystemen ab, deren Volumänderung wir in passende Abhängigkeit gebracht haben; in einzelnen Systemen wird Arbeit geleistet, in anderen konsumiert.

Diese Partialsysteme können nun aber auch wirklich zu einem Gesamtphasensystem vereinigt werden, indem man jene Phasen ganz eliminiert, deren (in mehreren Partialsystemen vorkommendes) Quantum als Summe betrachtet ungeändert bleibt, weil diese Phasen gleichzeitig und gleichmässig in einzelnen Phasensystemen verbraucht und in anderen erzeugt werden; wir lassen dann eben nur die Bestandteile dieser Phasen direkt aus den letzteren Phasensystemen in die ersteren übergehen.

Es ist dabei allerdings nicht sicher, ob in dem so entstandenen Gesamtphasensysteme die nun zur unmittelbaren Berührung gebrachten Phasen noch als chemische Individuen (ohne dass Lösungs-, resp. Mischungsprozesse eintreten) koëxistieren werden; aber dies ist immerhin möglich und soll weiterhin vorausgesetzt werden. Man könnte sich allerdings zur Wahrung der chemischen Reinheit der Phasen osmotische Wände zwischen geschaltet denken, doch erscheint mir dieses theoretische Hilfsmittel bei Behandlung so eigenartiger Aufgaben immerhin nicht genügend verlässlich zu sein.

Treffen indessen unsere Prämissen zu, so haben wir nun ein Gesamtphasensystem, in welchem wegen $\nu \geqq r$ abermals alle physikalischen Parameter als unabhängig betrachtet werden dürfen, und daher müssen sich die Phasen derselben völlig indifferent verhalten. Die Gesamtreaktion, welche in den Partialsystemen nach unserem Belieben glatt vorwärts oder rückwärts geht, bleibt gänzlich aus, denn es sind (wie schon früher einmal bemerkt wurde) bei der vorausgesetzten Anzahl unabhängiger Bestandteile und Phasen nur Änderungen der Zusammensetzung der Phasen ohne Änderungen der Anzahl Phasen möglich; gerade diese einzig möglichen Vorgänge sind aber als unmöglich vorausgesetzt, weil die Phasen durchwegs konstante Zusammensetzung haben.

4. Die hier für einen besonderen Fall aus der Phasenregel vorausgesagte Indifferenz der reaktionsfähigen Stoffe kann unmöglich zufälligen Umständen zugeschrieben werden; denn eine durch zufällige Momente verhinderte Reaktion kann auch durch Zufälle wieder ermöglicht werden, hier darf aber die Reaktion auf keinen Fall erfolgen. Diese Indifferenz muss besondere physikalische Ursachen haben, und die Auffindung derselben giebt eine Fülle physikalischer Beziehungen in den Eigenschaften der reagierenden Stoffe.

In dem supponierten Falle vermögen offenbar die Werte der physikalischen Parameter nicht mehr den Sinn der Reaktion eindeutig zu bestimmen. Wenn beispielsweise eine umkehrbare Reaktion bei ge-

gebener, konstanter Temperatur stattfindend mit einer Volumänderung verknüpft ist, so muss sie vom Drucke abhängig sein. Da unsere Gesamtreaktion von jedem physikalischen Parameter unabhängig ist, so muss sie volumneutral sein, während doch die Teilreaktionen, aus welchen wir sie zusammengesetzt haben, mit Volumänderungen und Arbeitsleistungen verknüpft waren.

Es liegt auf der Hand, dass aus diesem Umstande sehr weitreichende Schlüsse gezogen werden dürfen. Die Teilreaktionen erfolgten in den einzelnen Partialsystemen unter verschiedenen Drucken, während für die Gesamtreaktion nur noch ein Druck in Frage kommt. Wir haben also die Arbeitsleistungen bei den Teilreaktionen auf den gemeinsamen Druck zu berechnen; dabei werden wir nach den bekannten Gesetzen der Thermodynamik je nach Umständen die entsprechende Kompressions- oder Expansionsarbeit hinzuaddieren oder subtrahieren müssen. Die auf „äquivalente“ Phasenmengen entfallenden Beträge müssen dann so beschaffen sein, dass die Summe der Arbeiten null wird. Diese Summe bleibt für jeden beliebigen Druck im Gesamtphasensystem null; folglich muss auch die algebraische Summe z. B. der Kompressionsarbeiten in den Partialsystemen beim Übergang auf einen höheren Druck null sein. Ist also eine Phase ein Gas, so muss wenigstens noch ein anderes Gas im System vorhanden sein, und während eines von den Gasen entsteht, muss das andere konsumiert werden, denn die Kompressionsarbeit ist bei einem Gase von ganz anderer Grössenordnung als bei festen und flüssigen Körpern.

Wenn wir nun noch annehmen, dass wir in der Wahl und Kombination von Prozessen nicht beschränkt sind, so sehen wir, dass das Nullwerden der Arbeitssumme auf sehr mannigfachem Wege erreichbar ist; die dabei in Frage kommenden, verschiedenen Quantitäten derselben Phasen bei verschiedenen Reaktionen stehen aber in rationalen Zahlenverhältnissen, und daraus müssen wir dann schliessen, dass auch die fraglichen Arbeitsgrössen in rationalen Zahlenverhältnissen stehen. Irrationale Zahlen können ja höchstens in einem Verhältnis algebraisch addiert null geben.

Der Schluss, welchen wir gezogen haben, ist nur so lange zwingend, als die Prämissen desselben zugestanden werden; ob aber diese Prämissen in einem gegebenen Falle wirklich erfüllt sind, wird jedesmal besonderer Untersuchung bedürfen. Es wird sich darum handeln, ob wirklich der Fall $\nu \geqq r$ auf mehr als eine Art realisierbar ist, doch dürfte bei der bekannten Natur der chemischen Verbindungsgesetze die Antwort jedesmal bejahend ausfallen; dann wird aber auch festzustellen

sein, ob die Koëxistenz der betreffenden Phasen in chemisch reinem Zustande postulierbar ist. Wird es sich um Gase handeln, deren hervorstechendste Eigenschaft die vollkommene Mischbarkeit ist, so werden einzelne Phasen des kombinierten Systems selbst die Rolle osmotischer Wände spielen müssen. Ob darüber hinaus noch die Einfügung besonderer osmotischer Wände erlaubt ist, lässt sich a priori nicht beurteilen, und es könnte daher eher umgekehrt hier ein Anhaltspunkt darüber gewonnen werden, wie weit man mit der Annahme solcher Wände gehen darf.

5. Die Schlüsse betreffs der Volumneutralität von chemischen Reaktionen, bei welchen alle Phasen chemische Individuen sind und eine gleiche oder grössere Anzahl unabhängiger Bestandteile besitzen als Phasen vorliegen, sowie betreffs der rationalen Arbeitsverhältnisse (und bei gleichem Druck auch Volumverhältnisse) bei den Partialreaktionen sind nicht die einzigen, welche diesem Falle abgewonnen werden können. Wer sich irgendwie mit Thermodynamik befasst hat, wird leicht ersehen, dass analoge Schlüsse dieser Art noch in erklecklicher Anzahl hinzugefügt werden können. Doch wird es zunächst wohl zweckmässig sein, darauf hinzuweisen, dass die oben genannten Folgerungen im engsten Zusammenhange mit dem Volumgesetze von Gay-Lussac stehen, wonach bei Reaktionen von Gasen die Volumina der Gase bei gleichem Drucke in rationalen Zahlenverhältnissen stehen. Wohl bezieht sich die eben gegebene Ableitung nicht auf die Volumina der einzelnen Gase, sondern auf Volumänderungen überhaupt, also auf algebraische Summen. in welchen neben Gasvolumen auch Volumina fester und flüssiger Körper vorkommen können; aber bei allen gewöhnlich vorkommenden Drucken sind die letzteren Volumina nahezu verschwindend klein und können in erster Annäherung vernachlässigt werden. Auch sind die empirisch gefundenen Gesetze betreffs der rationalen Zahlenverhältnisse äquivalenter Gasquantitäten, sowie betreffs der Gleichheit ihrer Kompressionsarbeit für gleiche Druckübergänge bekanntlich keineswegs so exakt zutreffend, dass eine Korrektur derselben durch die zugehörigen Volumina der nichtflüchtigen Reagentien unwahrscheinlich wäre. Dass dabei die üblichen Korrekturen aus dem hypothetischen Molekularvolumen und der Molekularanziehung verschwinden müssten, wäre gewiss nur von Vorteil.

Es muss auch noch bemerkt werden, dass unsere Ableitung des Gay-Lussacschen Gesetzes nur für umkehrbare Reaktionen zutrifft; wenn darüber hinaus auch bei irreversiblen Reaktionen der Gase dieselbe Beziehung gilt, so liegt dies wohl daran, dass für Gase überhaupt bei konstanter Temperatur pv konstant ist.

Ob analoge Folgerungen in Bezug auf die Volumverhältnisse bei Reaktionen zulässig sind, bei welchen Gase nicht beteiligt sind, entzieht sich noch der Beurteilung. Doch müsste dann, wenn es sich herausstellt, dass hier derartige Gesetze nicht zutreffen, geschlossen werden, dass solche Phasen auch nie chemisch rein koëxistieren können.

6. Durch die obigen Darlegungen hoffe ich genügend klargelegt zu haben, warum der gewisse spezielle Fall eines Phasensystems mit ebensoviel Bestandteilen als Phasen ein besonderes Interesse besitzt. Er kann uns den Schlüssel zum Verständnisse der Gasgesetze liefern und auch noch andere physikalische Beziehungen chemischer Verbindungen verständlich machen. Doch soll keineswegs geleugnet werden, dass diese Gesetze auf dem angedeuteten Wege kaum gefunden worden wären, wenn sie nicht schon bekannt wären; wir können eben gerade für mehrere Gase die Koëxistenz in chemisch reinem Zustande nur unter Vorbehalt als Prämisse ansetzen. Darf diese Prämisse gemacht werden, dann dürfte es allerdings schwer sein, eine einfachere Begründung dieser Gesetze aufzufinden.

Es muss indessen auch noch erwähnt werden, dass gegen die gemachte Überlegung aus dem Wortlaute des Gibbsschen Werkes ein Einwand gemacht werden könnte, welcher mir allerdings nicht zutreffend zu sein scheint. Herr Gibbs bringt von der Anzahl Bestandteile die Anzahl der Reaktionsgleichungen in Abzug und setzt also für die Zahl der unabhängigen Variationen $(\nu - h) + 2 - r$.[1]) Wäre dies in allen Fällen gerechtfertigt, so könnte ein reaktionsfähiges Phasensystem von der Art, wie es hier diskutiert wurde, niemals von allen physikalischen Parametern unabhängig werden, weil bei $\nu \geqq r$ noch die eine vorausgesetzte Umsetzungsgleichung in Abzug käme. Nun erkennt man leicht, dass die Reaktionsgleichung, welche in dem von uns vorausgesetzten Falle in Betracht kommt, notwendig eine Umsetzungsgleichung sein muss, ganz verschieden also von einer Verbindungs- oder Zersetzungsgleichung. Aus dem Texte der Gibbsschen Abhandlung geht aber wohl hervor, dass Herr Gibbs bei der Konzeption seines Werkes nur Gleichungen der letzteren Art im Sinne hatte, während er allerdings Gleichung 30 (S. 82) derart formulierte, dass sie auch eigentliche Umsetzungsgleichungen umfassen könnte. Da diese Frage wohl nicht ohne Wichtigkeit ist, erlaube ich mir länger dabei zu verweilen. So steht auf S. 80: „... vorausgesetzt, dass all die verschiedenen Bestandteile unabhängig sind (d. h. dass keiner von ihnen aus den anderen

[1]) Thermodynamische Studien, übersetzt von Ostwald, S. 115.

gebildet werden kann) . . ." Weiter auf S. 81: „Wir wollen nun annehmen, dass die Stoffe $S_1\ S_2 \ldots S_n$ nicht alle unabhängig voneinander sind, d. h. dass einige von ihnen aus anderen gebildet werden können." Endlich auf S. 82, kurz vor Gleichung 30: „Wenn einige dieser Bestandteile aus anderen gebildet werden können, lassen sich alle diese Beziehungen darstellen durch Gleichungen von der Form . . ." (folgt die fragliche Gleichung 30).

Besonders das erste Citat zeigt recht deutlich, dass Herr Gibbs an Umsetzungsgleichungen nicht gedacht hat; wenn aus zwei Neutralsalzen zwei andere entstehen, so könnte man daraus ein Phasensystem mit vier chemisch reinen Phasen und vier Bestandteilen erhalten. Aus Gründen, welche oben mehrfach berührt wurden, bleibt es fraglich, ob der Grundsatz von der Volumneutralität solcher Reaktionen auf diesen Fall anwendbar sein wird; aber dieser Fall kann doch dazu dienen, um den Unterschied zwischen einer Umsetzungsgleichung und einer Verbindungs-Zersetzungsgleichung klarzulegen. Bei einer Umsetzung müssen wenigstens zwei Produkte aus wenigstens zwei ursprünglichen Körpern mit wenigstens vier Bestandteilen entstehen, während bei einer Gleichung der anderen Art ein einziger Stoff in wenigstens zwei zerfällt, oder beliebig viele sich zu einem einzigen vereinigen. Dieser Umstand erscheint vom mathematischen Gesichtspunkte sehr unwesentlich zu sein, ist aber chemisch von höchster Bedeutung; er entscheidet nämlich darüber, wie viele besondere Stoffe notwendig und hinreichend sind, um jede Phase für sich darzustellen. Eine Wechselzersetzung einfachster Art erfolgt nach dem Schema

$$AB + CD = AC + BD.$$

Nimmt man dafür einen Verbindungs-Zersetzungsvorgang, so hätte man etwa

$$AB + CD = ABCD.$$

Eine vierte Phase wäre nur durch einen weiteren derartigen Prozess erhältlich, z. B.

$$AB + 2\,CD = ABC_2D_2.$$

Addiert man beide Gleichungen, so hat man formal eine ebensolche Gleichung wie bei der Wechselzersetzung; um aber jede Phase einzeln herzustellen, braucht man im ersteren Falle unbedingt die vier Stoffe A, B, C, D, im zweiten aber eben nur die zwei (AB) und (CD). Bei der Umsetzung tritt eine neue Verteilung der Bestandteile ein, während ein komplexer Bestandteil wie SO_3 oder H_2O ungeteilt aus einer Phase in die andere übergehen kann. Es ist nun meine feste Überzeugung, dass man das Abhängig- oder Unabhängigsein eines Bestandteiles nicht danach beurteilen darf, ob eine mathematische Beziehung vorliegt oder nicht, denn eine solche ist bei gutem Willen bei

jeder chemischen Reaktion auffindbar, dass man vielmehr auf die einzig zulässige Definition eines Bestandteiles zurückgehen muss; Bestandteile eines Stoffes sind diejenigen Stoffe, aus welchen er ohne Nebenprodukte (also allein, einzeln) darstellbar ist. In die Phasenregel ist dann für v die Anzahl Stoffe einzuführen, welche hinreichend, aber auch unerlässlich notwendig sind, um jede einzelne Phase einzeln zu gewinnen. Es ist durch die obigen Citate wohl auch erwiesen, dass Herr Gibbs derselben Überzeugung war, und dass er nicht die Absicht hatte, durch seine Gleichung 30, sowie durch die Erläuterung zur Phasenregel auf S. 115 die gegenteilige Anschauung zu vertreten. Herr Gibbs dürfte den Unterschied zwischen einer Verbindungs- und Zersetzungsgleichung und einer chemischen Umsetzungsgleichung ganz übersehen haben, und dies ist sehr begreiflich, da dieser Unterschied zwar von jedem Chemiker gefühlt wird, aber bisher nie mathematisch völlig klargelegt wurde. Eben aus diesem Grunde möchte ich diesen Punkt, welcher auch für die weitere Entwicklung meiner Ansichten sich als sehr wesentlich erweisen wird, hier erschöpfend behandelt haben. Zu diesem Behufe sei an die Bezeichnungen erinnert, deren ich mich bei einer früheren Gelegenheit bediente [1]). Eine Reihe von Bestandteilen wurde mit $a\, b\, c \ldots n$ bezeichnet, eine Reihe von Mischungen mit den Ordnungszahlen $1, 2, \ldots j$. Der Gehalt dieser Mischungen an den vorgenannten Bestandteilen wurde derart bezeichnet, dass z. B. $a_1\, a_2 \ldots a_j$ die Quantitäten des Bestandteiles a in der Gewichtseinheit der ersten, zweiten, etc. bis j-ten Mischung angab. Bei einer Umsetzung dieser Mischungen, derart, dass aus einigen von ihnen andere aus derselben Reihe entstanden, wurden die zugehörigen Mengen der reagierenden Mischungen mit $x_1\, x_2 \ldots x_j$ bezeichnet und $x_j = 1$ genommen. Der Ausdruck für die Beständigkeit der Mengen eines jeden Bestandteiles war dann durch die n Gleichungen gegeben

$$\begin{aligned} x_1 a_1 + x_2 a_2 + \cdots + a_j &= 0 \\ x_1 b_1 + x_2 b_2 + \cdots + b_j &= 0 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots & \\ x_1 n_1 + x_2 n_2 + \cdots + n_j &= 0. \end{aligned}$$

Über die Vorzeichen der x ist dabei nichts bekannt, doch muss begreiflicherweise wenigstens ein x ein entgegengesetztes Vorzeichen haben, als die übrigen. Denken wir uns nun, dass z. B. die beiden Bestandteile a und b einen komplexen Bestandteil bilden. Dann können wir aus der für den Bestandteil a geltenden Gleichung ohne weiteres

[1]) Diese Zeitschr. 22, 259.

jene für den Bestandteil b erhalten, indem wir erstere mit einem Faktor, z. B. λ_a, multiplizieren. Es ist dann $\lambda_a = b_1/a_1 = b_2/a_2 = \cdots b_j/a_j$. Da die Gleichung für a mit jedem beliebigen Faktor multipliziert richtig bleibt, kann die Zahl der Komponenten des komplexen Bestandteiles auch beliebig gross sein, ohne dass daraus für die Werte der Grössen $x_1 x_2 \ldots x_j$ irgend welche Konklusion fliessen würde. Nur müssen, dem Begriffe eines Bestandteiles entsprechend, diese Faktoren notwendig positiv sein. Man sieht, wie hier $n \geqq j$ wird.

Wäre ein komplexer Bestandteil aus mehreren Bestandteilen, z. B. $a, b, c \ldots$ gegeben, so wäre die Beziehung unter ihnen gegeben durch die Gleichungen

$$\begin{array}{c} \lambda_a a_1 = \lambda_b b_1 = \lambda_c c_1 = \cdots \\ \lambda_a a_2 = \lambda_b b_2 = \lambda_c c_2 = \cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ \lambda_a a_j = \lambda_b b_j = \lambda_c c_j = \cdots, \end{array}$$

wofür auch geschrieben werden kann

$$\lambda_a a_1 - \lambda_b b_1 = 0 \qquad \lambda_a a_1 - \lambda_c c_1 = 0 \quad \text{etc.}$$

Handelt es sich nun um eine Wechselzersetzung, so ist die für $n \geqq j$ erforderliche Beziehung in der Zusammensetzung der Mischungen eine formal ganz ähnliche, aber doch wesentlich andere. Es sind dann Gleichungen von der Form erfüllt

$$\begin{array}{c} \lambda_a a_1 + \lambda_b b_1 + \lambda_c c_1 + \cdots = 0 \\ \lambda_a a_2 + \lambda_b b_2 + \lambda_c c_2 + \cdots = 0 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ \lambda_a a_j + \lambda_b b_j + \lambda_c c_j + \cdots = 0. \end{array}$$

Hier ist die Zahl der Glieder in jeder Gleichung grösser als bei komplexen Bestandteilen, zugleich unterliegen aber auch die Faktoren λ nicht mehr der Bedingung, dass sie durchweg positiv sein müssen. Diese Unterschiede machen es aber genügend verständlich, dass Beziehungen, welche mit den vorher geschilderten Prämissen (für komplexe Bestandteile) abgeleitet werden, nicht unbesehen auf Fälle übertragbar sind, in welchen es sich um eigentliche Umsetzungen im chemischen Sinne (mit einem anderen Ausdruck um Wechselzersetzungen) handelt.

7. Durch die vorstehenden Entwicklungen glaube ich gezeigt zu haben, dass aus der Phasenregel von Gibbs unter gewissen Prämissen eine Reihe von physikalischen Beziehungen unter den an der Reaktion beteiligten Stoffen abgeleitet werden kann, und zwar besonders das Gesetz der rationalen Volumverhältnisse der Gase, wie es von Gay-Lussac aufgestellt worden war.

Kladno, 5. Oktober 1897.



Die Genesis von Daltons Atomtheorie.

Zweite Abhandlung.

Von

Heinrich Debus.

Einleitung.

In einer vor drei Jahren veröffentlichten Schrift[1]) habe ich angegeben, Dalton hätte vor Entwicklung seiner Atomtheorie die Molekeln aller Gase als gleich gross betrachtet, und diese Vorstellungsweise habe ihn später zur Anwendung der atomistischen Hypothese auf chemische Erscheinungen und Bestimmung von Atomgewichten geleitet (*D* 58)[2]). Bedeuten M, M', M'' . . . Molekulargewichte, S, S', S'' . . . die entsprechenden spezifischen Gewichte verschiedener Gase, dann ist nach Daltons Definition das Molekularvolumen $= M/S$ (*NS* p. 188 u. 226 Anmerk.). Die von mir dem Dalton zugeschriebene Ansicht, in die algebraische Sprache übersetzt, wird durch die Gleichungen:

$$M/S = M'/S' = M''/S'' \ldots = \text{konst.} = C,$$

worin C eine für alle Gase gleiche Konstante bedeutet, wiedergegeben.

---

[1]) Über einige Fundamentalsätze der Chemie, insbesondere das Dalton-Avogadrosche Gesetz von Dr. H. Debus.

[2]) Abkürzungen in dieser Abhandlung:

NS	bedeutet:	New System of Chemical Philosophy by John Dalton.
T	„	A System of Chemistry by T. Thomson. Edinburgh 1807.
O	„	Ostwalds Klassiker Nr. 3.
Al	„	Alembic Club Reprints Nr. 2. Edinburgh.
R	„	A new view of the origin of Daltons atomic Theory by H. E. Roscoe and A. Harden.
D	„	Über einige Fundamentalsätze der Chemie von H. Debus.
M	„	Molekulargewicht.
S	„	Spezifisches Gewicht.
M/S	„	Molekularvolumen.
M/S = C	„	Das Gesetz der gleichen Gasvolumina, oder das Gesetz von Avogadro. Zuerst von Dalton als Hypothese angenommen, später aber, als unhaltbar von ihm aufgegeben. Von Avogadro einige Jahre später wieder als Hypothese vorgeschlagen, aber erst in neuerer Zeit (um 1860) als empirisches Gesetz erkannt.

Dagegen haben Sir Henry E. Roscoe und Mr. Arthur Harden in ihrem, im vergangenen Jahr publizierten Buch (*R*) die Ansicht ausgesprochen, dass meine Behauptung auf einer Verwechslung der spezifischen Gewichte der Gase mit dem spezifischen Gewicht ihrer Molekeln zu beruhen scheine (*R* 11, 47), indem ich beide als gleich betrachte, während sie doch nach folgender Notiz von Dalton verschieden sind:

> „Obgleich es wahrscheinlich ist, dass eine Beziehung zwischen dem spezifischen Gewichte der Gase und dem ihrer Molekeln stattfindet, so ist doch gewiss, dass beide nicht einerlei sind, denn die Molekeln von Wasserdampf haben gewiss ein grösseres spezifisches Gewicht wie die von Sauerstoff, und doch ist Sauerstoffgas schwerer wie Wasserdampf" (*R* 27).

Auf Grund dieser Notiz schliessen Roscoe und Harden:

> „Dalton scheint nie an das Gesetz $M/S = C$ geglaubt zu haben, es erschien ihm als eine mögliche Alternative, die er sogleich, als den Thatsachen widersprechend, verwarf, um den als wahr erkannten Satz, dass es keine zwei Gase mit gleich grossen Molekeln giebt, anzunehmen" (*R* 47).

In einer in dieser Zeitschrift **20**, 369ff. veröffentlichten Abhandlung habe ich die Schlussfolge von Roscoe und Harden näher geprüft und gezeigt, dass das spezifische Gewicht der Molekel eines Gases und das spezifische Gewicht des Gases selbst, nach Daltons eigener Definition, durch dieselbe Zahl ausgedrückt werden. Dalton hat also in der obigen Notiz seiner eigenen Definition widersprochen, wahrscheinlich, weil er den erwähnten Gedanken ohne nähere Prüfung in sein Notizbuch einschrieb. Wie eine leichte Überlegung lehrt, darf das im Laboratorium geführte Notizbuch eines Chemikers im allgemeinen nicht als Geschichtsquelle benutzt werden. Diese Bemerkung möchte ich den Herren Roscoe und Harden zu geneigter Berücksichtigung empfehlen.

Die Schlüsse, welche Roscoe und Harden auf die obige Notiz von Dalton bauen, folgen also nicht, und damit ist ihrer Kritik meiner Ansicht die Spitze genommen.

Daraufhin haben sie dann in **22**, 241 dieser Zeitschrift eine Erwiderung erscheinen lassen, in der ihr früherer Einwand gegen meine Ansicht und meine Beseitigung desselben mit Stillschweigen übergangen und mein Nachweis, dass es eine Zeit gab, in der Dalton an die Hypothese $M/S = C$ glaubte, einfach ignorirt wird. Dagegen führen sie neue Behauptungen in das Feld, die beweisen sollen, dass sich Dalton nie zu gedachter Hypothese bekannte.



Handelte es sich nur um einen Unterschied der Meinungen in Betreff der Auslegung verschiedener Thatsachen, dann würde ich kein Wort mehr über den Gegenstand schreiben. Die Differenzen zwischen Sir H. Roscoe und Mr. Harden auf der einen und mir auf der andern Seite gehen viel tiefer, sie sind zum Teil sachlicher Natur, indem Roscoe und Harden wichtige Thatsachen übergehen oder in falsche Verbindung bringen, und meinen Folgerungen Gründe unterlegen, an die ich nie gedacht habe. Hierzu kommt die Wichtigkeit des Gegenstandes, denn das Gesetz $M/S = C$ steht an Wichtigkeit für die Chemie ungefähr im Niveau der Atomtheorie selbst.

Ich bin also genötigt, die in der letzten Abhandlung von Roscoe und Harden aufgeführten neuen Behauptungen näher zu prüfen. Ehe ich aber an diese Aufgabe herantrete, wird es zweckmässig sein, die Entwicklung der Daltonschen Ideen nach meiner, aus den Quellen geschöpften Auffassung dem Leser in kurzer, zusammenhängender Darstellung vorzuführen, und zu zeigen, dass Dalton lange vor Avogadro die Hypothese $M/S = C$ kannte und anwandte.

Erster Abschnitt.

Die Hypothese $M/S = C$.

§ 1. John Dalton hatte sich um das Jahr 1793 in Manchester als Lehrer der Mathematik und Physik niedergelassen, widmete aber ausserdem einen grossen Teil seiner Zeit der Meteorologie. Diese Wissenschaft machte ihn mit verschiedenen Aufgaben bekannt, wie die Erklärung des Gleichgewichtszustands und der Diffusion der Gase, die Bestimmung der Bestandteile der Luft, Aufgaben, deren versuchte Lösungen zu Resultaten führten, die Daltons Namen in der Geschichte der Chemie unsterblich gemacht haben.

§ 2. Gestützt auf die Erscheinungen der Ausdehnung und Verdichtung der Luft hatte Newton bewiesen, dass diese Gasart aus Teilchen, Atomen, besteht, welche sich mit einer Kraft, die sich umgekehrt wie die Entfernung verhält, abstossen (*NS* p. 168). Zunächst lehnte Dalton seine Anschauungen an diesen Newtonschen Satz und baute denselben weiter aus. Die einfachen Gase, wie Wasserstoff, Sauerstoff, bestehen nach ihm aus einzelnen unteilbaren Atomen, die mit einer mehr als tausendfach grösseren Wärmeatmospähre umgeben sind. Das Volumen des Atoms ist gleich der Summe der Volumina des festen Kerns und seiner Wärmeatmosphäre (*NS* 145 und 188) und kann demgemäss



als Kugel vorgestellt werden. Alle Atome eines einfachen Gases haben gleiches Volumen und gleiches Gewicht. Die Wärmeatmosphäre ist die Ursache, dass sich die Atome der Gase gegenseitig abstossen.

Die Partikeln der zusammengesetzten Gase bestehen aus mehreren verschiedenartigen Atomen. Das Wort „Atom" gebraucht Dalton nicht nur für die Molekeln der einfachen, sondern auch für die der zusammengesetzten Gase. Ich werde in dieser Abhandlung mit dem Wort „Molekel" den jetzt geltenden Begriff bezeichnen.

§ 3. Dalton erzählt (*NS* 189):

> „Wenn wir die Anordnung der Molekeln in einem Volumen eines einfachen Gases betrachten, so bemerken wir, dass sie analog der eines regelmässig geschichteten, viereckigen Haufens von Kanonenkugeln, wie man sie in Arsenalen sieht, sein muss. Die Molekeln müssen in horizontalen Schichten geordnet sein, je vier Molekeln bilden ein Quadrat, jede Molekel in einer höheren Schicht ruht auf vier Molekeln in der nächst niederen. Infolge dieser Ordnung ist der Druck beständig und gleichmässig verteilt."

Fügt man zu diesem Bild noch andere Eigenschaften, die Dalton den Gasen beilegte, nämlich, dass die Wärmeatmosphäre, welche die Molekeln umgiebt, die Ursache der Abstossung ist, dass alle Gase gleiche Molekularwärme besitzen (*NS* 72) und durch dieselbe Wärmemenge um gleichviel ausgedehnt werden (*NS* 19)[1], dann musste er, im Besitz dieser Anschauungen, auch ohne seinen spekulativen Genius, zu dem Schluss gelangen, dass gleiche Volumina verschiedener Gase eine gleiche Anzahl von Molekeln enthalten.

§ 4. Dieser Schluss führte zu der weiteren Folgerung, dass sich die spezifischen Gewichte der Molekeln wie die ihrer Gase verhalten. Die Molekeln des Sauerstoffs werden daher schwerer sein, wie die des Stickstoffs. Dalton erwartete daher, wie vor ihm schon Priestley, dass in ruhiger Luft die schwereren Sauerstoffmolekeln eine untere und die leichteren Stickstoffmolekeln eine obere Schicht bilden würden, wie zwei Flüssigkeiten, z. B. Öl und Wasser, sich voneinander sondern (*NS* 150)[2]). Die Erfahrung widerlegte diese Erwartung. Dann glaubte man voraussetzen zu dürfen, dass ein leichtes Gas, wie Wasserstoffgas,

---

[1]) Maxwell, Theorie of Heat. S. 29. London 1885.

[2]) Damit Gleichgewicht an der Grenze von zwei Schichten bestehen kann, verlangt die Daltonsche Anschauung, dass auch die Molekeln verschiedener Gase, wie Sauerstoff und Stickstoff, gleiche Grösse besitzen.

über ein schweres, wie Kohlensäuregas (CO_2), geschichtet, sich nicht nach unten und die Kohlensäure nicht nach oben bewegen würde, eine Voraussetzung, die Dalton durch Versuche widerlegte (*NS* 151, 230—231).

Um dieses unerwartete Verhalten der Gase, wie z. B. die konstante Zusammensetzung der Luft in verschiedenen Höhen, erklären zu können, nahm man zu einer sehr schwachen chemischen Anziehung zwischen den Bestandteilen Sauerstoff, Stickstoff und Wasserdampf seine Zuflucht. Die hierauf gegründete Erklärung befriedigte jedoch Dalton nicht (*NS* 168). Zunächst versuchte er sie mit der Anschauung von Newton (§ 2) in Einklang zu bringen. Diese verlangt, dass Gase nur aus gleichartigen Molekeln bestehen, mithin alle Teilchen der Luft die Bestandteile Sauerstoff, Stickstoff und Wasser in demselben Verhältnis in chemischer Verbindung enthalten.

Um die Zusammensetzung einer solchen Verbindung beurteilen zu können, musste Dalton wissen, wie viele Sauerstoff- und Stickstoffmolekeln auf eine Wassermolekel in der Luft enthalten sind. Zu diesem Zweck bedurfte er einer Hypothese, und die einzige, die ihm nachweisbar zur Verfügung stand, war die Hypothese $M/S = C$. Nach dieser berechnen sich, auf Grund der damals für die Zusammensetzung der Luft angenommenen Zahlen (*Al* 12, 14), auf eine Molekel Wasserdampf 14 Molekel Sauerstoff und 52 Molekel Stickstoff, so dass die Zusammensetzung der Luftmolekel durch die Formel $AqN_{52}O_{14}$ auszudrücken wäre. Eine solche Zusammensetzung schien dem Genius von Dalton ganz unwahrscheinlich, so dass er schreibt:

> „Ich brachte ein Atom Wasser, ein anderes von Sauerstoff und ein drittes von Stickstoff zusammen, versah sie mit einer Hülle des Wärmestoffs, wie in der graphischen Darstellung zu sehen; ich wiederholte die Operation, hatte aber bald alle Wassermolekeln verbraucht. Ich vereinigte dann die rückständigen Sauerstoffatome mit den Stickstoffatomen, Atom mit Atom, und fand, dass ich nicht hinlänglich Sauerstoff zur Verfügung hatte; ich führte dann die noch übrigen Stickstoffatome in die Mischung ein und überlegte, wie ein allgemeiner Gleichgewichtszustand möglich sei. Meine dreifache Verbindung von Wasser, Sauerstoff und Stickstoff hatte eine wunderbare Neigung, sich abzusondern und nach unten zu senken . . . . ." (Daltons Vorlesungsnotizen, *R* 14, 15.)

Kurz, Dalton konnte auf chemischem Wege keine aus gleichartigen Partikeln von wahrscheinlicher Zusammensetzung bestehende Atmosphäre theoretisch konstruieren, weil er die Atome nur in einfachen Ver-



hältnissen vereinigen wollte. Ich habe früher schon hervorgehoben, dass Daltons Grundgedanke: „Die chemischen Verbindungen bestehen nur aus wenigen Atomen", der Eckstein seiner Atomtheorie ist, und einmal mit Bewusstsein gefasst, musste er in Verbindung mit später entdeckten Thatsachen notwendig zur vollständigen Theorie führen (*D* 57, diese Zeitschr. **20**, 361). Deshalb ist es von grösstem Interesse, dass der eben geschilderte Versuch, die Zusammensetzung der Luft durch gleichartige Molekeln darzustellen, schon 1801 oder früher gemacht ist, und schon damals zu diesem Grundsatz führte.

§ 5. Nachdem der im letzten Paragraphen beschriebene Versuch, die Newtonsche Anschauung mit der chemischen Hypothese zu vereinigen, fehlgeschlagen war, blieb Dalton nur noch übrig, die Luft als eine mechanische Mischung von Wasserdampf, Sauerstoff und Stickstoff zu betrachten, und auf die Erklärung der gleichartigen Zusammensetzung der Luft in verschiedenen Höhen vorläufig zu verzichten (*R* 15). Aber schon im Herbst 1801 gelang es ihm, eine ihn befriedigende Vorstellung von der Natur der Gase zu gewinnen (*NS* 153). Er nahm an, nur gleichartige Partikeln stossen einander ab, Molekeln verschiedener Art wirken nicht aufeinander. Sauerstoff verbreitet sich im Stickstoff und Stickstoff im Sauerstoff wie in einem leeren Raum. Die abstossenden Kräfte zwischen gleichartigen Partikeln verbreiten sich strahlenförmig, ähnlich wie die Kraftlinien der Magnete, durch den Raum, indem sie unter bestimmten Winkeln von dem Kern der Molekeln ausstrahlen. Begegnen sich nun zwei gleichartige Molekeln, so treffen sich ihre Kraftlinien und die Molekeln stossen einander ab (*NS* 548). Die Kraftlinien ungleichartiger Molekeln können sich treffen oder durchkreuzen ohne aufeinander zu wirken, etwa wie ein Magnet durch Holz oder Glas einen andern Magneten anziehen oder abstossen kann, ohne das Holz oder Glas bemerkbar zu beeinflussen (*NS* 157, 161). Hier ist der schwache Punkt der Theorie. Dalton musste nämlich ebenso viele Repulsionskräfte annehmen, als es verschiedene Gase giebt (*R* 16). Er scheint diese Unwahrscheinlichkeit gefühlt zu haben und schreibt mehrere Jahre später:

> § 6. „Indem ich diesen Gegenstand wieder in Erwägung zog, fiel mir ein, dass ich nie die Wirkung, welche aus einer verschiedenen Grösse ungleichartiger Gaspartikeln entspringt, betrachtet hatte. Unter Grösse einer Molekel verstehe ich das Volumen des festen Kerns und seiner Wärmeatmosphäre zusammengenommen. Wenn z. B. in einem gegebenen Volumen Luft nicht genau dieselbe Anzahl von Sauerstoff-



wie Stickstoffmolekeln vorhanden sind, dann müssen die Volumina der Sauerstoff- von denen der Stickstoffmolekeln verschieden sein. Und wenn die Volumina verschieden sind, und die Wärme die Repulsion der Gasteilchen bewirkt, dann folgt, dass Gasmolekeln verschiedener Grösse durch Druck und Gegendruck nicht im Gleichgewicht sein können[1]. (Vergl. § 3.) Dieser Gedanke kam mir im Jahre 1805. Ich fand bald, dass verschiedene Gase ein verschiedenes Molekularvolumen haben müssen . . . .“ (Daltons Vorlesungsnotizen *R* 16.) (*NS* 190.)

Aus diesen Bemerkungen glaube ich schliessen zu dürfen, dass Dalton bis 1805 die Molekeln verschiedener Gase[2] als gleich gross betrachtet hat, denn wäre es nicht so, dann hätte er bei seiner mechanischen Anschauungsweise den Einfluss des Molekularvolumens auf die Diffusion schon früher in Erwägung ziehen müssen. Gleich grosse Molekeln verschiedener Gase können nach seiner Auffassung im Gleichgewicht sein (§§ 3, 4).

§ 7. Dieser Schluss wird durch Daltons direktes Zeugnis bestätigt.

„Ich bemerkte bald, sagt Dalton, dass man, wo möglich, notwendig wissen müsse, ob die Molekeln verschiedener Gase, bei gleichem Druck und Temperatur, gleiches Volumen besitzen. Das Volumen einer Molekel ist gleich dem Raum, den sie im gasförmigen Zustand einnimmt. . . . . . Zur Zeit, als ich die Theorie der gemischten Gase aufstellte (1801), hatte ich eine konfuse Idee, wie viele, wie ich glaube, wohl noch jetzt haben, dass die Molekeln der Gase alle von gleicher Grösse sind, oder, dass ein gegebenes Volumen von Sauerstoff ebenso viele Molekeln wie ein gleich grosses Volumen von Wasserstoff enthält; oder, wenn nicht, dass wir keine Daten zur Beantwortung der Frage haben. Aber nach einer Schlussfolge, wie die angegebene (*NS* 71), gewann ich die Überzeugung, dass die Molekeln verschiedener Gase nicht von gleichem Volumen sind (*NS* 187, 188).“

Übersetzt man den als „konfuse Idee“ bezeichneten Satz in die algebraische Sprache, so erhält man die Gleichung:

$$M/S = \text{konst.}$$

Wir haben also hier die bestimmte Angabe von Dalton, dass er

[1] Folglich werden sich zwei Gase, die in einem Gefäss in Berührung kommen, mischen, bis jedes Gas das Gefäss gleichmässig erfüllt. So erklärt Dalton die gleichmässige Zusammensetzung der Luft und die Diffusion der Gase (*NS* 190).

[2] bei gleicher Temperatur und Druck.

sich im Jahre 1801 zur Hypothese $M/S = C$ bekannte, und damit das in § 3, 4 und 6 auf indirektem Wege erhaltene Resultat bestätigt.

Als Dalton im Jahre 1808 den ersten Teil seines Werkes publizierte, hatte er bereits die Hypothese $M/S = C$ aufgegeben, denn sie liess sich nicht mit seinen späteren atomistischen Ansichten vereinigen. Er nannte sie nun eine „konfuse Idee". Der Ausdruck ist nicht glücklich gewählt, weil sie nicht verworren ist, im Gegenteil, sehr klar und bestimmt. Ich habe daher nach einem sinnverwandten Wort gesucht, um den Gedanken Daltons wiederzugeben. Ein solches Wort ist „irrig". Dalton hielt im Jahre 1808 die Hypothese für nicht richtig, und demgemäss habe ich „irrig" in meiner Abhandlung (diese Zeitschr. **20**, 370, 373) für das englische Wort „confused" gesetzt. Es ist übrigens gleichgültig, wie Dalton die Hypothese nannte, nachdem er sie einmal verworfen hatte. Wir haben es hier nur mit der Frage zu thun: „Hat Dalton der Hypothese $M/S = C$ gehuldigt und wichtige Anwendungen davon gemacht?

§ 8. Man benutzte damals zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Luft das Stickoxyd. Dalton machte 1803 eine Reihe von Versuchen, um genau festzustellen, mit wie viel Sauerstoff unter bestimmten Bedingungen sich eine gegebene Menge Stickoxyd vereinigt. Unter dem 4. August 1803 steht in seinem Notizbuch: „Mithin verbinden sich Sauerstoff und Stickoxyd zuweilen im Verhältnis 1:1·7, in anderen Versuchen im Verhältnis 1:3.4". Einen Monat später findet man in demselben Notizbuch die erste Tabelle von Atomgewichten und der atomistischen Zusammensetzung mehrerer Verbindungen (*R* 28, 29, 38). Eine Bestätigung der Zeitangabe, wenigstens annähernd, findet sich in der Vorrede zum ersten Teil des *NS*. Da heisst es: „Im Jahre 1803 entdeckte der Autor nach und nach die Grundgesetze, welche die Wärme und die chemischen Verbindungen beherrschen, und welche er in diesem Werk beschreiben und erklären wird". Eine weitere Bestätigung der obigen Verhältniszahlen ist enthalten in seiner Abhandlung über die Zusammensetzung der Luft *Al* S. 9. Will man hiernach die Angaben des Notizbuches als zuverlässig betrachten, dann scheint die wahrscheinlich zufällige Beobachtung des multiplen Verhältnisses, nach dem sich Stickoxyd und Sauerstoff verbinden, die äussere Veranlassung gewesen zu sein, die Dalton bestimmte, die atomistische Zusammensetzung der Oxyde des Stickstoffs und die Atomgewichte von Stickstoff und Sauerstoff nach der Hypothese $M/S = C$ zu ermitteln (diese Zeitschr. **20**, 367, 368).

§ 9. In § 4, S. 328—330 u. a., ist erwähnt worden, dass Dalton schon im Jahre 1801 den Grundsatz: Die chemischen Verbindungen bestehen aus wenigen Atomen, aus zwei, drei oder vier, selten aus einer grösseren Anzahl angewandt hatte. Kennt man diese Zahl für jeden Bestandteil und die quantitative Zusammensetzung einer Verbindung, dann sind damit die relativen Atomgewichte der Bestandteile gegeben. Besteht z. B. das Wasser aus einem Atom Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff, und ist die von Lavoisier gefundene Zusammensetzung 85 Gewichtsteile Sauerstoff und 15 Gewichtsteile Wasserstoff richtig, dann folgt, wenn das Atomgewicht des Wasserstoffs gleich eins gesetzt wird, für das Atomgewicht des Sauerstoffs die Zahl 5·66. Demgemäss war von hier ab die erste Frage, die sich Dalton immer vorlegte: Aus wie vielen Atomen besteht die Verbindung, ist sie binär, ternär oder quaternär zusammengesetzt? Und diese Frage suchte er mehrfach mittels der Hypothese $M/S = C$ zu beantworten, wie die folgenden Beispiele zeigen. Auf S. 317 des *NS* heisst es zur Bestimmung der Atomgewichte des Stickstoffs und Sauerstoffs:

> „In soweit wie die spezifischen Gewichte der beiden Gase massgebend für ihre Atomgewichte sind, würden wir schliessen, dass das Gewicht von einem Atom Stickstoff zu dem eines Atoms Sauerstoff sich nahe wie 6:7 verhält. Die relativen Gewichte von Wasser und Ammoniak sprechen zu Gunsten dieses Verhältnisses. Aber die beste Grundlage für ein Urteil liefert die Vergleichung der spezifischen Gewichte der zusammengesetzten Gase, Stickoxyd, Stickoxydul und Salpetersäure[1]). Stickoxyd hat von allen das geringste spezifische Gewicht, woraus man schliessen darf, dass es nur aus zwei Atomen besteht, Stickoxydul und Salpetersäuredampf sind beide viel schwerer, woraus man folgern darf, dass sie aus drei Atomen bestehen. Und weil Salpetersäuredampf schwerer als wie Stickoxydul ist, so darf man weiter schliessen, dass ein Atom Sauerstoff schwerer als wie ein Atom Stickstoff ist, weil der Sauerstoff im ersteren vorherrscht."

Übertragen wir diese Bemerkungen in die algebraische Sprache:

Sei M das Molekulargewicht, S das spezifische Gewicht und x die Anzahl der Molekeln in der Volumeinheit des Stickstoffs, und haben M, S', x' die entsprechende Bedeutung für Sauerstoff, dann ist nach Dalton:

$$S:S' = Mx:M'x' = M:M' = 6:7,$$

[1]) Besteht nach Dalton aus einem Atom Stickstoff und zwei Atomen Sauerstoff. Im Original steht irrtümlich salpetrige Säure.



mithin $x = x'$, d. h. in einem Volumen Stickstoff sind ebenso viele Atome oder Molekeln, als wie in einem Volumen Sauerstoff. Haben M'', S'', x''; M''', S''', x''' und M^{IV}, S^{IV}, x^{IV} die entsprechende Bedeutung für Stickoxyd, Stickoxydul und Salpetersäuredampf, beziehungsweise, dann ist:

$$S'' = x''M''; \quad S''' = x'''M'''; \quad S^{IV} = x^{IV}M^{IV} \text{ und weil}$$
$$x''M'' < x'''M''' < x^{IV}M^{IV} \text{ soll}$$
$$M'' < M''' < M^{IV} \text{ sein.}$$

Ein solcher Schluss kann nur gelten, wenn man für x'', x''' und x^{IV} bestimmte Werte annimmt. Dalton setzt: $x'' = x''' = x^{IV}$.

Besteht aber das Stickoxyd, wie angenommen, aus zwei Atomen, einem Atom Stickstoff und einem Atom Sauerstoff, und sollen die beiden anderen Oxyde aus dem vorhin angezeigten Grunde ternär zusammengesetzt sein, dann folgt, dass das eine nur $NO + O$ und das andere nur $NO + N$ sein kann. Man hat dann

$$x'''M''' = x'''(NO + N)$$
$$x^{IV}M^{IV} = x^{IV}(NO + O),$$

und weil $x'''(NO + N) < x^{IV}(NO + O)$, soll das Sauerstoffatom schwerer als wie das Stickstoffatom sein. Auch dieses Argument kann nur gelten, wenn man für x''' und x^{IV} bestimmte Werte annimmt.

Dalton setzt $x''' = x^{IV}$ (*NS* 318, 363). Diese Betrachtungen von Dalton gründen sich nach dem vorhergehenden auf die Voraussetzung, dass in gleichem Volumen von Stickstoff und Sauerstoff, ebenso in gleichem Volumen von Stickoxyd, Stickoxydul und Salpetersäuredampf eine gleiche Anzahl von Molekeln enthalten sind, und werden nach ihm durch Davys Analysen bestätigt. Diese Analysen ergaben im Mittel:

	Stickoxyd	Stickoxydul	Salpetersäuredampf
Stickstoff	44·3	62·2	30
Sauerstoff	55·3	37·8	70
Spez. Gew.	1·102	1·614	2·44[1]

Setzt man nach dem spezifischen Gewichte der Gase das Atomgewicht des Stickstoffs gleich 6 und das des Sauerstoffs gleich 7, dann ergeben sich folgende Verhältnisse:

	Verhältnis des Stickstoffs zum Sauerstoff	
Stickoxyd	44·3 : 55·3	6 : 7·4
Stickoxydul	62·2 : 37·8	2 × 6 : 7·3
Salpetersäuredampf	30 : 70	6 : 7 × 2

Mol.-Gew. von $NO = 13$; Mol.-Gew. $N_2O = 19$ und $13 : 19 = S'' : S''' = 1{\cdot}102 : 1{\cdot}61$.

[1]) Diese falsche Zahl beruht auf einer Rechnung von Davy. Dalton hält sie für zu hoch und meint, sie sollte zwischen den Grenzen 1·5—2 liegen (*NS* 363).

Eine Dalton befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch (*NS* 318).

Die hier beschriebene Bestimmung der atomistischen Zusammensetzung der drei Oxyde, Stickoxyd (Salpetergas), Stickoxydul (oxydirtes Stickgas) und Salpetersäure zu NO, N_2O und NO_2, nach multiplen Verhältnissen, muss Dalton gleich im Anfang seiner hierher gehörigen Untersuchungen gemacht haben, weil sich diese Zusammensetzungen schon in der ersten Tabelle, die Roscoe und Harden in Daltons Notizbuch unter dem 6. September 1803 gefunden haben, angegeben finden, Angaben, die durch die erste veröffentlichte Tabelle, im Jahre 1805, bestätigt werden (*R* 28) (*O* 13).

§ 10. Wie die atomistische Zusammensetzung der Oxyde des Stickstoffs, so bestimmt Dalton auch die der Oxyde des Kohlenstoffs. Er schreibt:

„Kohlensäure enthält auf das gleiche Gewicht Kohlenstoff doppelt soviel Sauerstoff als wie das Kohlenoxyd, woraus wir schliessen, dass die eine Verbindung binär, die andere ternär zusammengesetzt ist. Wir müssen nun untersuchen, welche von beiden Verbindungen binär ist, ehe wir nach unserem System weiter gehen können . . . Kohlensäure hat ein grösseres spezifisches Gewicht wie Kohlenoxyd, und deshalb dürfen wir annehmen, dass sie die mehr komplexe Verbindung ist“ (*NS* 368, 369).

Die Kohlensäure wäre also nach der Formel CO_2, das Kohlenoxyd nach der Formel CO zusammengesetzt. Ein solcher Schluss lässt sich nur dann aus den spezifischen Gewichten der Gase ableiten, wenn in gleichem Volumen derselben eine gleiche Anzahl von Molekeln enthalten ist, wie im vorigen § gezeigt worden ist.

Die hier entwickelte atomistische Zusammensetzung der Oxyde des Kohlenstoffs findet sich schon in der ersten publizierten Atomgewichtstabelle (*O* 13) und in der Tabelle vom 6. September 1803 in Daltons Notizbuch (*R* 28) durch Zahlen ausgedrückt, sie muss daher gleich im Anfang von Daltons atomistischen Untersuchungen bestimmt worden sein.

Übrigens muss erwähnt werden, dass Dalton auch noch andere Gründe für die für Kohlenoxyd und Kohlensäure angenommene Zusammensetzung anführt.

§ 11. Schwefel und Sauerstoff bilden nur eine gasförmige Verbindung, Dalton konnte daher mittels der Hypothese $M/S = C$ nicht entscheiden, wie bei den Oxyden des Stickstoffs und des Kohlenstoffs, ob sie binär, ternär oder quaternär zusammengesetzt ist. Unter diesen



Umständen nahm er einfach an, sie sei binär, bestehe aus einem Atom Schwefel und einem Atom Sauerstoff, die Schwefelsäure demgemäss aus einem Atom Schwefel und zwei Atomen Sauerstoff, und berechnete unter dieser Voraussetzung nach der Analyse der Schwefelsäure das Atomgewicht des Schwefels zu 14·4, wie es in der ersten Atomgewichtstabelle angegeben ist (*O* 13). Nach der Hypothese $M/S = C$ ist die Kohlensäure ternär (CO_2) zusammengesetzt. Als nun Dalton später bemerkte, dass Kohlenstoff und Schwefel im Sauerstoff ohne Volumänderung des Gases zu Kohlensäure, resp. schwefliger Säure verbrennen, folgerte er aus dieser Analogie, die schweflige Säure sei ternär, wie die Kohlensäure, nach der Formel SO_2 zusammengesetzt (*NS* 392).

§ 12. Auf die gasförmigen Verbindungen des Sauerstoffs, Stickstoffs, Schwefels und Phosphors resp. mit Wasserstoff liess sich gleichfalls, zur Bestimmung der Atomzahl, die Hypothese nicht anwenden, weil von jedem der aufgezählten Elemente dem Dalton nur eine Wasserstoffverbindung bekannt war. Er musste sich demgemäss auf andere Hypothesen stützen und wählte als Grundsatz: „Wenn zwei Elemente nur eine Verbindung bilden, dann ist diese binär zusammengesetzt" (diese Ztschr. **20**, 361, 362). Nach unserer heutigen Schreibweise würden also dem Wasser, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff die Formeln *HO*, *HN*, *HS*, *HP* bez. zukommen (*NS* 275, 436, 452, 415).

Diese Annahme schliesst nun für Wasserstoff, Wasserdampf, Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff die Hypothese $M/S = C$ ein. Denn da man nach den Beobachtungen in einem Volum dieser Verbindungen ein Volum Wasserstoff annahm (*NS* 415, 452), so folgt, da letztere binär, d. h. von jedem Bestandteil ein Atom enthalten sollen, dass sie ebenso viele Molekeln wie Wasserstoff im gleichen Volumen enthalten müssen. (Die Molekel Wasserstoff = ein Atom.) Auch die schweflige Säure wird nach der ihr beigelegten Zusammensetzung (SO_2) ebenso viele Molekeln im Volum wie der Wasserstoff enthalten.

Es ist vielleicht nötig, die Aufgabe, die sich Dalton stellt, besonders hervorzuheben. Er sucht zuerst die Anzahl der Atome in den Verbindungen zu bestimmen, um mittels dieser, nach den Analysen, die Atomgewichte zu berechnen, darauf setzt er die Atome zu Molekeln zusammen und findet so auf synthetischem Wege das Molekulargewicht. Zur Bestimmung der Atomzahl benutzt er wiederholt die Hypothese $M/S = C$ und findet zuletzt in dem synthetischen Molekulargewicht eine Kontrolle für das direkt nach der Hypothese berechnete. So ergiebt sich nach der atomistischen Zusammensetzung der

Oxyde des Stickstoffs, § 9, wenn man, nach der Formel *HO* und Lavoisiers Analyse des Wassers, das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1 und das des Sauerstoffs = 5·66 setzt, im Mittel für das Atomgewicht des Stickstoffs die Zahl 4·6, nach der Formel *HN* und Berthelots Analyse des Ammoniaks (*NS* 427) $N = 4{\cdot}2$, und direkt aus den spezifischen Gewichten der Gase (*Al* 12) nach der Hypothese $M/S = C$ berechnet, $N = 4{\cdot}8$. Die so gewonnenen Zahlen: 4·2, 4·6 und 4·8 für das Atomgewicht des Stickstoffs sind nach Dalton sehr befriedigend.

§ 13. Für die in den §§ 9—12 erwähnten Körper: Sauerstoff, Stickstoff, Stickoxydul, Stickoxyd, Salpetersäuredampf, Kohlenstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefelsäure, Schwefel, Phosphor, Phosphorwasserstoff, Phosphorsäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Wasser hat Dalton, nach den dort beschriebenen Grundsätzen, die Atom- oder Molekulargewichte berechnet und auf das des Wasserstoffs als Einheit bezogen. Die Zahlen sind zuerst als Anhang einer Abhandlung: „Über die Absorption der Gasarten durch Wasser" im Jahre 1805 publiziert worden.

Dalton scheint also bis zu diesem Jahre keinen Grund gehabt zu haben, an der Hypothese $M/S = C$ zu zweifeln. Diese Vermutung wird durch einen Bericht seines Freundes Thomson, der, nach Roscoe und Harden, Dalton im August 1804 in Manchester besuchte, bestätigt. Bei dieser Gelegenheit teilte Dalton seinem Freunde die Resultate seiner Arbeiten mit, die dann Thomson später in dem dritten Bande seines Buches „A System of Chemistry" veröffentlicht hat. Dieser Bericht Thomsons über Daltons Resultate ist meines Wissens von Dalton nie beanstandet worden. Die Einleitung lautet in freier Übersetzung:

> „Salpetersäure im Dampfzustande ist nicht weniger als $28^1/_2$ mal schwerer wie Wasserstoff. Die Unterschiede der Dichtigkeit verschiedener Gase bei gleicher Elastizität müssen von einer von zwei Ursachen herrühren: entweder die Expansivkraft oder die Dichtigkeit der Atome ist in verschiedenen Gasen verschieden. Die erste Annahme ist, unter der Voraussetzung, dass Grösse und Dichtigkeit der Partikel verschiedener Gase gleich sind, unwahrscheinlich und würde nicht mit der Analogie der Natur stimmen, aber die zweite ist sehr wahrscheinlich die wahre Ursache" (*T* III, 424).

Diese zweite Ursache also ist, dass bei gleicher Expansivkraft und Grösse die Dichtigkeit der Molekeln verschiedener Gase verschieden ist. Ist dem so, dann müssen in gleichem Volumen verschiedener



Gase eine gleiche Anzahl gleich grosser Molekeln vorhanden sein, die Molekulargewichte müssen sich wie die spezifischen Gewichte, resp. Dichten, der Gase verhalten.

Und in diesem Sinn ist der ganze Bericht Thomsons gehalten. Er beschreibt die Grundsätze, nach denen Dalton die Atomgewichte von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, die Molekulargewichte von Stickoxydul, Stickoxyd und Salpetersäure bestimmt, wie in §§ 9—12 angegeben (*D* 49 ff. [1]). Immer sagt Thomson statt „Gewicht des Atoms" oder „Gewicht der Molekel" „Dichte des Atoms" oder „Dichte der Molekel", d. h. er setzt „Dichte" für Gewicht. Das hat aber nur Sinn, wenn beide Grössen, die relativen Gewichte der Atome (Atomgewichte) und die spezifischen Gewichte der Atome, resp. Molekeln, durch dieselbe Zahl ausgedrückt werden können, oder mit anderen Worten, wenn die Molekularvolumina aller Gase gleich sind. Nur in diesem Sinne sind die Worte: „Dichte der Molekel" und „Gewicht der Molekel" gleichbedeutend, und dürfte der eine Ausdruck statt des andern gebraucht werden. Etwas anderes anzunehmen, z. B. dass Thomson Atom- oder Molekulargewicht hätte sagen wollen, statt dessen aber, sechsmal auf sechs Seiten, Dichte geschrieben, wäre einfach absurd. Also muss Dalton im August 1804 wohl noch an die Hypothese $M/S = C$ geglaubt haben.

§ 14. In diesem Zeitpunkt war Dalton über die atomistische Zusammensetzung des Grubengases und des Äthylens offenbar noch nicht im Klaren. Denn Thomson erwähnt in seinem Bericht diese Körper nicht, wohl aber kommen sie in der ersten Atomgewichtstabelle von 1805 vor, demgemäss ist ihre Konstitution wahrscheinlich gegen Ende von 1804 festgestellt worden. Die Schlussweise Daltons, wie in § 9 beschrieben, auf diese Körper angewandt, führt zu folgendem Resultat.

Die Frage ist: Welches von den beiden Gasen ist binär zusammengesetzt? Das Grubengas ist viel leichter als wie das ölbildende Gas, folglich nehmen wir an, es bestehe aus zwei Atomen, einem Atom Kohlenstoff und einem Atom Wasserstoff. Das Äthylen ist dann ternär, nach der Formel C_2H zusammengesetzt. Die eine Hälfte des zur Verbrennung des Grubengases nötigen Sauerstoffs bildet mit dem Wasserstoff Wasser, die andere mit dem Kohlenstoff Kohlensäure. Folglich: $CH + O_2 = CO + HO$; die Formel der Kohlensäure wird CO, wenn die des Wassers HO ist. Ist aber die Kohlensäure durch die Formel CO dargestellt, dann muss das Kohlenoxyd durch die Formel C_2O re-

[1]) Siehe auch diese Zeitschr. 20, 361—362.



präsentiert werden. Nach § 10, S. 335, wurden für Kohlenoxyd und Koklensäure die Formeln, resp. CO und CO_2, erhalten. Die Hypothese $M/S = C$ liefert also für die Oxyde des Kohlenstoffs verschiedene Formeln, je nachdem man von diesen Oxyden selbst, oder von den zwei Kohlenwasserstoffen ausgeht. Dieser Widerspruch scheint Dalton die ersten Zweifel an der Zuverlässigkeit der Hypothese $M/S = C$ eingeflösst zu haben, und die folgende Überlegung erhob seine Zweifel zum Niveau der Gewissheit. Ein Volum Stickstoff verbindet sich mit nahe einem Volum Sauerstoff zu nahe zwei Volumen Stickoxyd, welches nach unserer Annahme ein Atom von jedem Bestandteil enthält, folglich kann ein Volum Stickoxyd nur halb so viele Molekeln wie ein Volum Stickstoff oder Sauerstoff enthalten (§ 2). Dieser Schluss führte zu folgender Behauptung, die man, wie Dalton meint, als Maxime beibehalten kann, bis sie durch entgegenstehende Gründe aufgehoben wird.

> „Alle Molekeln eines reinen Gases sind kugelförmig und von gleicher Grösse; es giebt aber keine zwei Gasarten, die, bei gleicher Temperatur und Druck, gleich grosse Molekeln besitzen" (*NS* 188).

Dieser Grundsatz war jedoch schon damals nicht ganz richtig, wie aus den folgenden Thatsachen und Annahmen hervorgeht.

Im Jahre 1805 galten die spezifischen Gewichte: Sauerstoff 1·127; Stickstoff 0·966; Kohlensäure 1·5; Wasserdampf 0·7; Wasserstoff 0·077 (*Al* 12); Schwefelwasserstoff 1·23 (Thenard, *NS* 451); Stickoxyd 1·102 (*NS* 333); Stickoxydul 1·6; Kohlenoxyd 0·94 (Dalton, *NS* 373): schweflige Säure 2·24 (Kirwan, *NS* 389).

Nun verbinden sich nach Dalton 100 Volumina Sauerstoff mit 185 Volumen Wasserstoff zu Wasser (*Al* 12) und geben, wie aus den spezifischen Gewichten folgt, 181·3 Volumina Wasserdampf, oder ein Volum Wasserstoff erzeugt 0·98 Volumen Dampf, mithin enthält dieser, da die Formel des Wassers HO ist, sehr nahe dieselbe Anzahl von Molekeln in einem Volumen, wie der Wasserstoff.

Der Schwefelwasserstoff enthält aber nach Dalton genau sein gleiches Volumen Wasserstoff (*NS* 392) und da er ferner, nach Annahme dieses Gelehrten, auf ein Atom Wasserstoff ein Atom Schwefel enthält, so muss er in Einem Volumen genau ebenso viele Molekeln enthalten, wie das Wasserstoffgas.

Dasselbe Argument mit demselben Schluss gilt für Phosphorwasserstoff (*NS* 415).

Das Grubengas besteht aus einem Atom Kohlenstoff und zwei Atomen Wasserstoff, weil die Hälfte des zu seiner vollständigen Verbren-

22*

nung nötigen Sauerstoffs mit dem Kohlenstoff Kohlensäure (CO_2) und die andere Hälfte mit dem Wasserstoff Wasser ($2.HO$) bildet.

Zersetzt man das Grubengas durch einen Strom elektrischer Funken, so erhält man fast genau sein doppeltes Volumen Wasserstoff (*NS* 447). Mithin folgt aus dieser Thatsache und der Formel CH_2, dass das Grubengas in einem Volumen fast genau so viele Molekeln wie der Wasserstoff enthält.

Ein Volumen Kohlensäure enthält ein Volumen Sauerstoff. Da nun ein Volumen Sauerstoff beinahe doppelt so viele Molekeln enthält, wie ein Volumen Wasserstoff, so folgt, dass ein Volumen Kohlensäure beinahe so viele Molekeln, wie ein Volumen Wasserstoff enthält (*NS* 381). Für die schweflige Säure gilt dasselbe Argument und derselbe Schluss (*NS* 391, 392).

Das Kohlenoxyd soll nach Dalton auf dasselbe Gewicht Kohlenstoff nur halb soviel Sauerstoff wie die Kohlensäure enthalten (*NS* 377). Zieht man von dem spez. Gewicht der Kohlensäure das eines halben Volumens Sauerstoff ab, dann bleibt als Rest 0·937, nahe 0.94, d. i. das spezifische Gewicht des Kohlenoxyds (*NS* 373). Demgemäss sind in einem Volumen Kohlenoxyd nahe dieselbe Anzahl Molekeln, wie in einem Volumen Kohlensäure oder einem Volumen Wasserstoff enthalten.

In ähnlicher Weise ergiebt sich, dass wenn ein Volumen Wasserstoff 100 Molekel, ein Volumen Stickoxyd 105 Molekel enthält, und da Dalton das Molekularvolum des Stickoxyduls dem des Stickoxyds nach § 9 gleichsetzt, auch für das Stickoxydul in einem Volum 105 Molekel.

Die Anzahl der Volumina von Wasserstoff oder Sauerstoff in einem Volumen der zusammengesetzten Gase, mit Berücksichtigung der von Dalton den Verbindungen beigelegten atomistischen Zusammensetzung, führt also zu dem Schluss, dass Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff genau, Wasserdampf und Grubengas beinahe genau, Kohlensäure, schweflige Säure, Kohlenoxyd, Stickoxyd und Stickoxydul nahe soviel Molekeln enthalten, wie das ihnen gleiche Volumen Wasserstoff. Man darf hinzufügen, dass in den letzten Fällen die Abweichungen von der Gleichheit weit innerhalb der damals üblichen Beobachtungsfehler liegen, so dass man theoretisch berechtigt ist, für die erwähnten zehn Gase gleiches Molekularvolumen anzunehmen.

Die auf S. 339 erwähnte Maxime wird also durch entgegenstehende Gründe aufgehoben, und das hat Dalton nicht durch Worte, aber durch seine Behandlungsweise des Stoffes, im zweiten Teil des New Systems gethan. So setzt er für fünf Gase: Wasserstoff, Kohlensäure, Grubengas, Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff ein genau gleiches, für Chlor,

Stickoxyd und Kohlenoxyd aber ein nur innerhalb der Beobachtungsfehler vom Wasserstoff abweichendes Molekularvolumen, so dass man in der That diesen acht Gasen, nach Daltons eigener Methode, gleiches Molekularvolumen beilegen darf (*NS* 560). Damit hebt er seine eigene Maxime auf. Und so wird es verständlich, dass, nachdem er im ersten Teile die Maxime ausgesprochen, im zweiten Teil des New Systems die im § 9 beschriebene, auf die Hypothese $M/S = C$ gegründete Bestimmung der atomistischen Zusammensetzung der Oxyde des Stickstoffes doch mitteilt. Er geht weiter, indem er umgekehrt mittels der Hypothese $M/S = C$, das spezifische Gewicht des Salpetersäuredampfes zu bestimmen sucht (*NS* 363), ja, sogar die Hypothese auf feste Körper anwendet und findet, dass die spezifischen Gewichte der Metalle ihren Atomgewichten proportional sind (*NS* 243). Aus diesen Thatsachen kann man nur schliessen, dass Dalton seine, im Jahre 1805 ausgesprochene Maxime: „dass es keine zwei Gase mit gleichen Molekularvolumen giebt“ später, als den Thatsachen und seinen eigenen Annahmen nicht entsprechend, erkannt hat. Die Hypothese $M/S = C$, die ihm früher allgemeines Gesetz schien, behandelt er nun als eine oft versagende, aber in vielen Fällen zutreffende Regel, die er dann bei jeder passenden Gelegenheit anzuwenden sucht.

Es war ihm nicht vergönnt, die Regel zum Gesetz zu erheben, weil er mit den Chemikern seiner und der folgenden Generation annahm: „die Molekeln der einfachen Gase bestehen nur aus einzelnen Atomen“ (vergl. auch diese Zeitschr. **20**, 374—376).

Zweiter Abschnitt.

Widerlegung von Roscoes und Hardens Ansichten.

§ 15. In dem vorigen Abschnitt ist nachgewiesen, dass Dalton die Hypothese $M/S = C$ viele Jahre vor Avogadro kannte und in der Entwicklung seiner Atomtheorie zur Bestimmung der atomistischen Zusammensetzung verschiedener Körper benutzte. In einer in dieser Zeitschrift veröffentlichten Abhandlung **22**, 243, wiederholen Roscoe und Harden ihre früher ausgesprochene Behauptung: „dass Dalton offenbar niemals an das Gesetz $M/S = C$ geglaubt“, aber dagegen den andern Satz: „dass es keine zwei Gase mit gleichem Molekularvolumen gebe“, als richtig anerkannt habe, und suchen durch neue Gründe diese Behauptung zu beweisen. Diese neuen Gründe muss ich nun näher besprechen.

§ 16. Zuerst wende ich mich gegen eine Anmerkung auf S. 242 der Abhandlung, in der meine Berichterstattung angefochten wird. Die Anmerkung lautet:

„Es mag hier bemerkt werden, dass Debus bei diesem Citat die letzte Klausel auslässt, wodurch der Sinn der ganzen Stelle wesentlich beeinflusst wird, und dass er „confused“ mit „eine irrige“ übersetzt, also gewiss irrig wiedergiebt“.

Die Worte „diesem Citat“ in dieser Anmerkung von Roscoe und Harden beziehen sich auf folgende Stellen in Daltons Buch (*NS* 188):

„Zur Zeit, als ich die Theorie gemischter Gase entwickelte, hatte ich eine konfuse Idee, wie viele wohl noch jetzt haben, dass die Partikeln aller Gase von gleicher Grösse sind; dass ein gegebenes Volumen Sauerstoff ebenso viele Partikeln wie das gleiche Volumen Wasserstoff enthält; oder wenn nicht, dass wir keine Daten zur Lösung der Frage haben.“

Von diesen Sätzen habe ich folgendes angeführt (diese Zeitschr. **20**, 370):

„Zur Zeit als ich die Theorie der gemischten Gase entwickelte, hatte ich eine irrige Vorstellung, wie viele wohl noch haben, dass alle Gase gleiches Molekularvolumen besitzen.“

Ich habe also nicht nur die letzte Klausel, wie Roscoe und Harden sagen, sondern mehr ausgelassen, ich habe solches gethan, weil meine Absicht nur war nachzuweisen, dass es eine Zeit gab, in der Dalton an die konfuse Idee (die Hypothese $M/S = C$) glaubte. Dieser Nachweis wird durch die letzte Klausel nicht im geringsten beeinflusst. Die Bemerkung von Roscoe und Harden, dass die Auslassung der letzten Klausel den Sinn der ganzen Stelle wesentlich beeinflusse, ist also in meinem Fall bedeutungslos!

In betreff meiner Übersetzung des Wortes „confused“ verweise ich auf § 7, S. 392.

§ 17. Weiter Bezug nehmend auf obiges Citat (*NS* 188) schreiben Roscoe und Harden:

„Allein gestützt auf dieses „confused idea“ stellt Debus — und hier beginnen unsere Meinungsverschiedenheiten — folgenden Satz auf: Dalton hatte, um den Gleichgewichtszustand gemischter Gase zu erklären, um 1801 die Hypothese $M/S = C$ angenommen (diese Zeitschr. **20**, 363, 367).“

Geben wir dieser Bemerkung eine etwas andere Form. Die „confused idea“ ist eben die Hypothese $M/S = C$, substituiren wir letzteren

Ausdruck, dann sagen Roscoe und Harden:

„Allein gestützt auf die Hypothese $M/S = C$ stellt Debus — und hier beginnen unsere Meinungsverschiedenheiten — folgenden Satz auf: „Dalton hatte, um den Gleichgewichtszustand gemischter Gase zu erklären, um 1801 die Hypothese $M/S = C$ angenommen“ (diese Zeitschr. **22**, 242).“

Allein gestützt auf die Hypothese $M/S = C$, soll ich den Satz aufgestellt haben, „dass Dalton die Hypothese $M/S = C$ angenommen habe“. Dieses ist eine mir vollkommen unverständliche Logik. Diese Logik ist eine bemerkenswerte Erfindung der Herren Roscoe und Harden! Nicht auf die Hypothese $M/S = C$, oder diese „confused idea“, wie Roscoe und Harden sagen, sondern auf die Angabe von Dalton, dass er diese Idee hatte, habe ich mich gestützt, und, wohlbemerkt, nicht allein auf diese Angabe.

§ 18. Ich habe gesagt (diese Zeitschr. **20**, 367), dass Dalton, um den Gleichgewichtszustand gemischter Gase zu erklären, die Hypothese $M/S = C$ angenommen habe. Diese meine Ansicht soll auf Grund des folgenden Citats nicht wahr sein.

„Hier scheint es nicht fraglich zu sein, dass es das Studium der Gasdiffusion war, welches Daltons Geist den ersten Anstoss gab. Zuerst bemühte er sich (1801) diese Erscheinung durch die Annahme zu erklären: „dass die Teilchen eines Gases sich nicht gegen die Teilchen eines anderen Gases, sondern nur gegen die Teilchen ihrer eigenen Art elastisch oder abstossend verhalten, so dass jedes Gas wie ein Vakuum auf das andere wirkt“ (Roscoe und Harden, diese Zeitschr. **22**, 242).“

Weiter unten auf derselben Seite heisst es:

„Thatsächlich ist, wie man sofort aus obigem Citat sieht, die Hypothese $M/S = C$ keineswegs in die von Dalton gegebene Erklärung des Phänomens mit einbegriffen, und konnte daher nicht zu dessen Erklärung angenommen werden.“

„Das Phänomen“, von dem Roscoe und Harden reden, ist die Gasdiffusion und die Erklärung des Phänomens die in § 5, S. 330 entwickelte Theorie.

Ich habe nirgends gesagt, dass Dalton zur Erklärung der Gasdiffusion die Hypothese $M/S = C$ angenommen habe. Es ist ein grober Irrtum der Herren Roscoe und Harden, mir diese Behauptung auf die Rechnung zu schreiben! Nicht auf die Gasdiffusion, sondern auf die Erklärung des Gleichgewichtszustandes gemischter Gase, wie in

§§ 3, 4, Seite 328 beschrieben, gründet sich mein anfangs dieses Paragraphen angeführter Satz.

§ 19. Ein anderer Einwand gegen meine Ansicht ist in dem folgenden Citat enthalten:

> „Der bestimmte Ausdruck von Daltons „confused idea“ durch die Formel $M/S = C$, die Debus in seiner Arbeit anwendet, ist ausserdem irreführend, da er die Vorstellung enthält, dass der Begriff vom relativen Molekulargewicht zu dieser Zeit in Daltons Geist vorhanden war, während wir doch keinerlei Beweis dafür haben“ (diese Zeitschr. **22**, 242).

Von den alten Griechen bis herunter zu Daltons Zeit legte man den Atomen verschiedene Grösse und verschiedenes Gewicht bei, und Dalton weiss, dass Molekeln verschiedener Art verschiedenes Gewicht haben. Den Beweis hiervon können die Herren Roscoe und Harden in ihrem eigenen Buch lesen. Da heisst es:

> „Meine ternäre Verbindung von Wasser, Sauerstoff und Stickstoff hatte ihrer grösseren Schwere wegen eine wunderbare Neigung, sich nach unten zu senken, die binäre Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff sich in der Mitte zu halten, und der Stickstoff auf beiden zu schwimmen“ (*R* 15).

Die ternäre Verbindung, bestehend aus einem Atom Stickstoff, einem Atom Sauerstoff und einem Atom Wasser, ist die schwerste, die binäre, aus einem Atom Stickstoff und einem Atom Sauerstoff bestehend, die nächst schwerste, und das Stickstoffatom, als das leichteste Körperchen, schwimmt oben auf. Das Vorstehende ist ein Teil einer Betrachtung über den Gleichgewichtszustand der Bestandteile der Atmosphäre und beweist, dass Dalton vor Herbst 1801 klare Begriffe vom relativen Molekulargewicht hatte (siehe auch § 4, S. 328). Endlich ist noch zu erwähnen, dass ich in der Gleichung $M/S = C$ die in § 7, S. 331 angeführten Worte Daltons nur in die algebraische Sprache übersetzt habe. Es wird also Niemand durch die Gleichung irregeführt. Aber irreführend ist es, wenn man unrichtige Behauptungen dem Leser, der oft weder Zeit noch Mittel hat, sie zu prüfen, fortwährend vorführt, irreführend ist es, wenn man in einer wissenschaftlichen Abhandlung bedeutungslose Beziehungen hervorhebt und ihnen damit eine ungehörige Wichtigkeit beilegt. Bei jeder nur möglichen Gelegenheit bezeichnen Roscoe und Harden die Hypothese $M/S = C$ als Daltons „konfuse Idee“. Die Bezeichnung ist unpassend, denn eine Idee, die sich in eine Gleichung bringen lässt, ist nicht konfus, wohl aber ist

die Bezeichnung geeignet, den oberflächlichen Leser gegen die Idee einzunehmen!

§ 20. Auf Grund der in dem § 16, S. 342, § 17, S. 342, § 18, S. 343 und § 19, S. 344 von ihnen erhobenen und von mir widerlegten Einwendungen gegen die Ansicht, dass Dalton der Hypothese $M/S = C$ gehuldigt habe, sagen Roscoe und Harden:

„In diesem Punkt also halten wir unsere ursprüngliche Stellung aufrecht, dass Dalton offenbar niemals an das Gesetz vom gleichen Volumen (die Hypothese $M/S = C$) geglaubt hat, und dass ihm dieses nur als eine mögliche, aber alsbald mit den Thatsachen unvereinbar scheinende Alternative aufstiess zu dem Satze, den er als den richtigen erkannte, nämlich: dass es keine zwei Gasarten giebt, die bei gleicher Temperatur und Druck gleich grosse Molekeln besitzen" (diese Zeitschr. **22**, 243).

Es muss in der That schlimm um eine Sache stehen, wenn man sie durch solche Gründe wie in den angeführten Paragraphen enthaltenen, zu halten versucht.

Also entgegen den Angaben von Dalton, entgegen dem Bericht vom Thomson, entgegen vielen Anwendungen, welche Dalton von der Hypothese $M/S = C$ gemacht hat, soll er nie an diese geglaubt haben!

Roscoe und Harden widersprechen aber nicht allein Dalton und Thomson, sie widersprechen auch sich selbst, denn sie schreiben:

„Ohne Zweifel huldigte er (Dalton) in dieser Zeit noch der konfusen Idee, zu welcher er sich im New System, S. 188, bekennt, dass die Molekeln der Gase alle von gleicher Grösse sind, dass in einem gegebenen Volumen Sauerstoff ebenso viele Molekeln wie in dem gleichen Volumen Wasserstoff vorhanden sind"! (*R* 18.)

Ich brauche wohl diesem Citat keine Bemerkungen beizufügen.

§ 21. Und nun bemühen sich Roscoe und Harden, ihre Ansicht über die Entstehung von Daltons Atomtheorie zu rechtfertigen. Diese Ansicht gründet sich auf Notizen, die sich Dalton für eine am 27. Januar 1810 in London gehaltene Vorlesung gemacht hatte.

Im Herbst 1801 hatte Dalton die im § 5, S. 330 beschriebene Theorie der Gasdiffusion entwickelt. Vier Jahre später, 1805, fiel ihm ein, dass er in seinen theoretischen Betrachtungen nie den Einfluss des Volumens der Molekeln in Erwägung gezogen habe. Die Folge dieser Erinnerung war eine neue Theorie der Diffusion (§ 6, S. 330) und, wie Roscoe und Harden behaupten, aus dieser neuen Theorie der Diffusion die Ableitung der Atomtheorie (*R* 25, 30, 49, 50). Ist diese Ansicht

von Roscoe und Harden und Daltons Angabe des Jahres korrekt, dann muss die Atomtheorie 1805 entstanden sein! Nun steht aber fest, dass Dalton die wesentlichen Sätze seiner Atomtheorie schon 1803 entwickelt hatte (*NS* I. Teil, Vorrede).

Um nun dieses ihrer Ansicht widersprechende Zeugnis zu entkräften, machen Roscoe und Harden die Annahme: Dalton habe sich in der Angabe des Jahres geirrt, er habe in den Vorlesungsnotizen 1803 schreiben wollen, habe aber 1805 geschrieben.

Mit solchen Annahmen kann man alles beweisen; sie sind daher nur erlaubt, wenn man die besten Gründe für ihre Wahrscheinlichkeit beibringen kann. Wenn sich aber nachweisen lässt, dass Dalton der alten, in § 5 beschriebenen Theorie der Diffusion im Jahre 1805 noch huldigte, dann folgt, dass er die neue Theorie, wie in § 6 beschrieben, noch nicht gebildet haben konnte, und dass letztere die Mutter der schon 1803 entwickelten Daltonschen Atomtheorie nicht sein kann. In einer im Jahre 1805 gedruckten Abhandlung von Dalton über die quantitative Zusammensetzung der Luft wird gesagt: Das Prinzip der im § 5 beschriebenen Theorie der Gasdiffusion sei mit der gesamten Erfahrung in Übereinstimmung, und er, Dalton, habe keinen Zweifel, dass es bald von allen Chemikern und Philosophen angenommen sein werde! (*Al* 5.)

Die im § 6 beschriebene Theorie der Gasdiffusion, nach Roscoe und Harden die Mutter von Daltons Atomtheorie, war also im Jahre 1805, zur Zeit, als die gedachte Abhandlung gedruckt wurde, noch nicht entstanden, und kann demgemäss nicht zu der schon 1803 erwähnten Daltonschen Atomtheorie geleitet haben. Hiermit ist denn die sogenannte neue Ansicht über die Entstehung von Daltons Atomtheorie von Roscoe und Harden widerlegt! (Diese Zeitschr. **20**, 366.) Wie begegnen Roscoe und Harden diesem auf Zahlen begründeten Beweis gegen ihre Ansicht? Hier folgt die Antwort mit ihren eigenen Worten:

> „Ein anderer Beweisgrund von Debus zu Gunsten des späteren Datums ist der, dass 1805, bei Drucklegung einer im Jahre 1802 gelesenen Arbeit, in welcher auf die Theorie der selektiven Abstossung[1]) verwiesen wird, Dalton diese nicht veränderte, obwohl er bekanntlich diese Gelegenheit benutzt hat, um Zusätze und Veränderungen in verschiedenen in derselben Zeit veröffentlichten Abhandlungen anzubringen. Das wird uns kaum überraschen, wenn wir

[1]) Die im § 5 beschriebene Theorie der Diffusion.

uns erinnern, dass Dalton es noch 1808 der Mühe wert hielt (*NS* 154), nicht allein eine vollständige Darlegung der alten Theorie, sondern auch den Weg für manche mögliche Einwendungen gegen dieselbe anzugeben" (diese Zeitschrift **22**, 245).

Die historische Darlegung einer alten verlassenen Theorie und der gegen dieselbe möglichen Einwände ist etwas ganz anderes, als wie die Anpreisung einer Theorie mit der Versicherung, dass ihr Prinzip von jedermann bald anerkannt sein wird. Eine solche Anpreisung und Versicherung giebt uns Dalton im Jahre 1805 in Bezug auf die in § 5 beschriebene Theorie der Diffusion, und diese Anpreisung und lobende Empfehlung wird von Roscoe und Harden in ihrer oben citierten Antwort als die Darlegung einer alten, verlassenen Theorie dem Leser hingestellt!

Für ein solches Verfahren passt nur ein Wort, dessen Anwendung ich dem Leser überlasse. Wie sehr sich Roscoe und Harden widersprechen, ergiebt sich auch aus der Definition, die sie von Daltons Atomtheorie geben. Diese lautet:

„Wir haben andererseits deutlich festgestellt, dass wir als Hauptzug von Daltons Atomtheorie die Idee betrachten, dass chemische Verbindung zwischen Teilchen von verschiedenem Gewicht stattfindet, und es ist die Genesis dieser Idee und nicht allein die Herkunft der empirischen Regeln für chemische Zusammensetzung, welche aufzufinden wir uns bemüht haben" (diese Zeitschr. **22**, 241).

Weiter heisst es:

„Die Idee, dass chemische Verbindung zwischen Teilchen von verschiedenem Gewicht stattfindet, differentiierte seine (Daltons) Theorie vor den historischen Spekulationen der Griechen" (*R* 51).

Die alten Griechen wussten vor 2000 Jahren, dass die Atome von verschiedenem Gewicht sind, das wussten auch die Chemiker des vergangenen Jahrhunderts (*D* 41), und Dalton nahm 1801 an: chemische Verbindungen bestehen aus Atomen von verschiedenem Gewicht (§ 4, Seite 328. Wenn also hierin der Hauptzug[1]) von Daltons Atomtheorie liegt, dann ist dieser gewiss nicht aus der Diffusionstheorie hervorgegangen, und Dalton ist nicht sein Schöpfer. Was aber die Erforschung der Genesis dieses „Hauptzuges" durch die Herren Roscoe und Harden betrifft, so ist von einer solchen Erforschung gar wenig zu spüren. Endlich scheinen Roscoe und Harden den Unterschied zwischen einer empirischen Regel der chemischen Zusammensetzung und einem Grundsatze a priori nicht zu kennen!

[1]) „essential feature" im englischen Original.



§ 22. In dem noch übrigen Teile ihrer Abhandlung kommen Roscoe und Harden wieder auf die Gründe zurück, aus denen meine Ansichten über die Hypothese $M/S = C$ entspringen sollen. Auf S. 246 wird gesagt, ich suche meine Ansicht (diese Zeitschr. **20**, 373), dass Dalton von 1801 bis 1805 mehr oder weniger an die Hypothese $M/S = C$ geglaubt habe, durch zwei oder drei Stellen in Daltons Notizbuch und Thomsons Bericht über Daltons Theorie zu stützen (*T* III 424).

Meine Ansicht stützt sich auf die direkten und indirekten Angaben Daltons, wie sie in seinen Abhandlungen und im New System beschrieben und in dem ersten Abschnitt dieser Abhandlung angeführt sind, sowie auf Thomsons Bericht (§ 13, S. 337), aber nicht, und das sei hier besonders betont, auf irgend welche Stellen in Daltons Notizbuch.

Und zwar aus dem einfachen Grunde, weil Notizen eines Anderen, im Laboratorium niedergeschrieben, nicht als Geschichtsquelle dienen dürfen. Solche Aufzeichnungen sind nur für das Auge des Schreibers bestimmt. Demgemäss können ungeprüfte, zufällige Gedanken und Ansichten neben feststehenden Resultaten, gute neben fehlerhaften Versuchen, nur dem Schreiber verständliche Bemerkungen neben allgemein klaren Sätzen, alle neben- und durcheinander in einem solchen Buche Platz haben. Jede Notiz als endgültige Ansicht des Schreibers zu betrachten, wie Roscoe und Harden es thun, halte ich für einen grossen Fehler und einen vollständigen Mangel des historisch-kritischen Sinnes. Ein Notizbuch darf nur als Zeuge in historischen Fragen angeführt werden, wenn sich seine Angaben auf anderen Wegen streng kontrollieren lassen. So z. B. wird die Angabe in Daltons Notizbuch, dass sich Sauerstoff mit Stickoxyd in den Verhältnissen 1·7 : 1 und 3·4 : 1 verbinde, durch Daltons Abhandlung über die Zusammensetzung der Luft bestätigt (*Al* 9), und deshalb habe ich Gebrauch von derselben gemacht. Anders verhält es sich mit Notizen, die für eine Vorlesung gemacht sind. Der Verfasser will sie veröffentlichen, sie können mithin als zuverlässig gelten. Deshalb habe ich die Angabe: „Diese Idee fasste ich im Jahre 1805" (siehe § 6, S. 390) der Zeitbestimmung wegen benutzt. Übrigens wird auch diese Angabe durch Thomsons Bericht bestätigt.

Dann suchen Roscoe und Harden zu zeigen, dass die Notizen Daltons, auf die ich meine anfangs dieses Paragraphen erwähnte Ansicht gestützt haben soll, diese Ansicht nicht beweisen, sondern eine andere Auslegung verlangen. Hierauf wäre von meiner Seite eigentlich

keine Antwort nötig, denn ich habe meine Ansicht nicht auf die gedachten Notizen gestützt. Die Art und Weise jedoch, in der Roscoe und Harden die Sache dem Leser darstellen, wirft ein so helles Licht auf ihre Logik, dass ich mich veranlasst fühle, dem Kern ihrer Darlegung einige Worte zu widmen.

Es handelt sich nämlich um die schon früher erwähnten Notizen (diese Zeitschr. **20**, 369, 370). Der Bequemlichkeit wegen führe ich sie wieder an. Die erste Notiz lautet:

> „Obgleich es wahrscheinlich ist, dass eine Beziehung zwischen dem spezifischen Gewicht der Gase und dem ihrer Molekeln obwaltet, so ist doch sicher, dass beide nicht einerlei sind, denn die Molekeln von Wasserdampf haben gewiss ein grösseres spezifisches Gewicht wie die von Sauerstoff, und doch ist Sauerstoff schwerer wie Wasserdampf."

Weiter schreiben Roscoe und Harden:

> „Debus gesteht ein, diese Stelle nicht verstehen zu können."

Wenn ich diese Stelle nicht verstehe, wie kann ich sie denn zur Stütze meiner Ansicht machen? Die Stütze ist eine Phantasie von Roscoe und Harden (vgl. diese Zeitschr. **20**, 369). Die Auslegung, welche sie von dieser Notiz geben, verdient jedoch einige Aufmerksamkeit. Sie schreiben:

> „Man sieht sofort, dass an dieser Stelle Dalton den Ausdruck spezifisches Gewicht, bei Anwendung auf ein Atom, mit der Bedeutung von ‚relative weight' (Atomgewicht) gebraucht"[1] (diese Ztschr. **22**, 246).

Aber wie konnte Dalton, muss man fragen, „spezifisches Gewicht" für „Atomgewicht" schreiben, da doch beide Begriffe verschieden sind?

Auf diese Frage geben Roscoe und Harden keine Antwort, sie übergehen sie mit Schweigen. Nach ihnen meint Dalton A, sagt aber B!! Meine Auslegung ist folgende:

„Spezifisches Gewicht eines Atoms oder einer Molekel" und „Atom- oder Molekulargewicht" waren Dalton, als er diese Notiz schrieb, Ausdrücke von gleicher Bedeutung. Die spezifischen Gewichte sind wie die Atom- und Molekulargewichte Verhältniszahlen, also reine Zahlen. Man darf demnach spezifisches Gewicht nur für Atomgewicht setzen, wenn die entsprechenden Zahlen einander gleich sind, oder als gleich angenommen werden. Wären sie nicht gleich, dann wäre eine solche

---

[1]) Warum gebrauchen Roscoe und Harden in einer deutschen Abhandlung für „relative weight" nicht das deutsche Wort „Atomgewicht"?



Substitution nicht erlaubt. Wird aber das spezifische Gewicht (S) und das relative Gewicht einer Molekel (M) durch dieselbe Zahl ausgedrückt, dann ist das Molekularvolumen $M/S = 1$, und da die Betrachtung für alle Molekeln gilt, so hätten die Molekeln aller Gase gleiches Volumen, d. h. $M/S =$ konst. $= 1$. Folglich huldigte Dalton zur Zeit, als er diese Notiz schrieb, der Hypothese $M/S = C$. Das ist natürlich nur eine Erklärung einer mir sonst unverständlichen Notiz, in der ich aber keine Stütze für meine Ansichten suche. Diese Erklärung wird übrigens durch eine andere Notiz Daltons, die einige Seiten nach der ersten in seinem Notizbuch folgt, bestätigt (*R* 42). Da heisst es: „Die Molekeln nach ihrem spezifischen Gewicht geordnet" und dann folgen elf Gase mit ihrem Atom- und Molekulargewicht in arithmetischer Ordnung. Will man also diesen Notizen Bedeutung beilegen, dann sind sie nur verständlich unter der Annahme, dass Dalton zu der Zeit an die Hypothese $M/S = C$ glaubte. (Näheres diese Zeitschr. **20**, 370—372.)

§ 23. Über Thomsons Bericht von Daltons Atomtheorie werden in dieser Zeitschr. **22**, 246 u. 248 folgende Bemerkungen gemacht:

> „Thomson gebraucht in seiner Darstellung der Atomtheorie stets den Ausdruck „Dichte oder relative Dichte der Atome", wo wir eher den Ausdruck „relative weight" (Atomgewicht) von ihm erwarten würden"

und weiter (S. 248):

> „Es schien so klar, dass Thomson den Ausdruck „Dichte eines Atoms" in der Bedeutung seines „relative weight"[1]) anwendet . . . . ."

Thomson thut aber mehr, als wie Roscoe und Harden mitzuteilen für gut finden. Er setzt, nicht in einem Notizbuch wie Dalton, sondern in seinem bekannten Werk „A System of Chemistry" (III, 429) die spezifischen Gewichte der Atome oder Molekeln den Atom- oder Molekulargewichten beziehungsweise gleich, d. h. er drückt die Dichten der Molekeln durch die Molekulargewichte aus. Ein solches Verfahren setzt aber, wie im vorigen Paragraphen gezeigt, die Hypothese $M/S = C$ voraus. Trotz dieser logischen Notwendigkeit soll Thomson wie auch Dalton nicht an diese Hypothese geglaubt haben, beide sollen, wenn sie A meinen, immer B sagen, d. h., sich wie schwachsinnige Menschen benehmen! (Vergl. diese Zeitschr. **20**, 373. *D* 51.)

---

[1]) Den Ausdruck „relative weight" kennt Thomson nicht. Er kennt nur die „density of an atom". Dalton schreibt „relative weight" für Atomgewicht. *NS* 213.



§ 24. Auf Seite 248 ihrer Abhandlung geben Roscoe und Harden einen nach ihrer Ansicht entscheidenden Beweis, dass Dalton und sein Berichterstatter Thomson nicht (1803—1804) an die Hypothese $M/S = C$ glaubten. Dieser Beweis besteht darin:

„dass Dalton und nach ihm Thomson die Formel des Wassers beständig in Äquivalentsymbolen nach der Formel HO schrieben, obgleich sie sehr wohl wussten, dass die Volumbeziehungen nahezu 1:2 waren, gemäss welcher, wenn Debus' Behauptung richtig wäre, die Formel H_2O hätte sein müssen.“

Diese Sätze von Roscoe und Harden enthalten mehrere ungenaue oder falsche Angaben.

Dalton, wie Thomson, kannte keine Formeln, wie wir sie jetzt schreiben. Er benutzte graphische Formeln, in denen die Symbole Atome darstellen, aber von Äquivalenz irgend einer Art war keine Rede. Humboldts und Gay-Lussacs Arbeit über die Zusammensetzung des Wassers wurde dem Dalton erst 1805 bekannt. Nach den damaligen (1803—1804) Analysen (Lavoisiers Analyse des Wassers) und spezifische Gewichtsbestimmungen (*Al* 12), sowie der Hypothese $M/S = C$ besteht das Wasser aus 0·53 Molekeln Sauerstoff und 1.26 Molekeln Wasserstoff, und nicht wie Roscoe und Harden meinen, aus einem Atom Sauerstoff und zwei Atomen Wasserstoff. Da nun nach Daltons Annahme die Molekeln des Wasserstoffs und Sauerstoffs aus einzelnen unteilbaren Atomen bestehen, so konnte er die Zusammensetzung des Wassers nicht nach der Hypothese $M/S = C$ in Verbindung mit seinen atomistischen Ansichten ausdrücken (vergl. § 12, S. 336). Aber deshalb brauchte die Hypothese $M/S = C$ nicht falsch zu sein, weil die Zahlen, welche die atomistische Zusammensetzung ausdrücken, nicht allein von dieser Hypothese abhängig sind. Andere Hypothesen, fehlerhafte Beobachtungen und ungenaue analytische Methoden konnten Ursache der Abweichungen der Versuchszahlen, von den nach der Theorie zu erwartenden Resultaten, sein. Und diese Möglichkeit war Dalton nach seinen eigenen wie fremden Erfahrungen sehr wohl bekannt (vergl. diese Zeitschr. **20**, 372). Dalton hat sich deshalb auch erst später, 1805, nach ganz anderen Überlegungen (§ 14, S. 338) gegen die Hypothese $M/S = C$ ausgesprochen. Der entscheidende Beweis von Roscoe und Harden löst sich also in eine grundlose Behauptung auf. In betreff der Tabelle, diese Zeitschr. **22**, 247, verweise ich auf meine frühere Abhandlung (diese Zeitschr. **20**, 371).

Ich glaube im Vorhergehenden alle wesentlichen Einwendungen von Roscoe und Harden gegen die Ansicht, dass Dalton der Hypothese

$M/S = C$ gehuldigt und wichtige Anwendungen davon gemacht habe, besprochen und widerlegt zu haben. Einige unwesentliche Bemerkungen übergehe ich, wie auch die drei Schlussfolgerungen am Ende der Abhandlung, weil dieselben in dieser Arbeit als vollständig unhaltbar nachgewiesen sind.

Die wesentlichsten Resultate, zu denen wir gelangt sind, lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen.

Dalton huldigte schon im Jahre 1801 drei hypothetischen Prinzipien:

1. Die Materie besteht aus Atomen. Diese Vorstellung scheint er von Newton erhalten zu haben (§ 2).

2. Die Hypothese $M/S = C$ (§ 3ff.).

3. Die Hypothese, dass chemische Verbindungen nur aus wenigen verschiedenen Atomen, zwei, drei, vier oder fünf bestehen (§ 4).

Mittels der letzten beiden Hypothesen bestimmt er die Atomgewichte der wichtigsten Elemente, sowie die Molekulargewichte und die atomistische Zusammensetzung einiger hervorragender Verbindungen, wie sie in seiner ersten Tabelle, 1805, mitgeteilt sind (*O* 13) (§§ 9—12).

Cassel, im August 1897.

Ueber Anilidbildung.

Von

Heinrich Goldschmidt und **Curt Wachs.**

(Mitgeteilt von **H. Goldschmidt.**)

Die Untersuchungen über die Umlagerung der Diazoamidokörper, die ich in Gemeinschaft mit Dr. R. U. Reinders ausgeführt habe[1]), hatten mich zu der Ansicht gebracht, dass in der Lösung eines Anilinsalzes in Anilin das Salz in Base und Säure gespalten sei. Die Umlagerung der Diazoamidokörper soll dann durch den elektrolytisch gespaltenen Anteil der in der Lösung enthaltenen freien Säure bewirkt werden.

Hält man an dieser Auffassung fest, so muss man folgerichtig auch annehmen, dass in einer Lösung von Essigsäure in Anilin oder einer ähnlichen Base freie Essigsäure und diese zu einem allerdings sehr kleinen Bruchteil in Ionen gespalten vorhanden ist. Dann herrscht aber Analogie zwischen einer derartigen Lösung und einer Lösung von Essigsäure in Alkohol. Und weiter lässt sich dann schliessen, dass die Bildung des Anilids

$$C_6H_5.NH_2 + CH_3COOH = H_2O + C_6H_5NHCOCH_3$$

und die Esterbildung

$$C_2H_5OH + CH_3COOH = H_2O + C_2H_5.OCOCH_3$$

analog verlaufen müssen.

Das Studium des zeitlichen Verlaufs der Esterbildung hat zwei Eigentümlichkeiten derselben erkennen lassen. Erstens verläuft die Reaktion für den Fall, dass man die verdünnte Lösung der zu esterifizierenden Säure in Alkohol ohne Zusatz einer starken, als Katalysator wirkenden Säure anwendet, nach dem Gesetz, das für „bimolekulare" Umsetzungen aufgestellt ist, wie ich es zuerst nachgewiesen habe[2]). Zweitens wird die Esterbildung bedeutend beschleunigt, wenn man eine starke Säure, z. B. Salzsäure, zusetzt. Die Geschwindigkeit ist dann von der Konzentration der zu esterifizierenden Säure unabhängig (monomolekulare Reaktion), hingegen abhängig von der Konzentration des

[1]) Ber. 29, 1369, 1899. [2]) Ber. 29, 2208.

Katalysators[1]). Besteht nun wirklich eine Analogie zwischen den Lösungen einer Säure in Anilin oder einer ähnlichen Base und einer Säure in Alkohol, so ergeben sich für die Anilidbildung folgende zwei Sätze:

1. In der verdünnten Lösung einer zur Anilidbildung befähigten Säure in einer Anilinbase geht die Umsetzung nach den Gesetzen für die Reaktion zweiter Ordnung vor sich. Sie wird also um so schneller verlaufen, je konzentrierter die Säurenlösung ist.

2. Zusatz einer stärkeren, zur Anilidbildung unfähigen Säure muss die Anilidbildung beschleunigen. Der Reaktionsverlauf ist unter diesen Umständen der einer Reaktion erster Ordnung, die Konzentration der in das Anilid übergehenden Säure ist ohne Einfluss auf die Umsetzungsgeschwindigkeit. Diese wird durch die Konzentration der stärkeren Säure geregelt.

Für die Richtigkeit des ersten Satzes findet sich schon ein Anhaltspunkt in Menschutkins Abhandlung „Über die Bildung und Zersetzung des Acetanilids"[2]). Darin ist gezeigt, dass die Acetanilidbildung um so langsamer vor sich geht, je grösser der Überschuss des Anilins über die Essigsäure ist. Hingegen ist meines Wissens über eine Reaktionsbeschleunigung durch Zusatz einer starken Säure zum Anilin noch nichts bekannt.

Die Versuche, die wir zur Prüfung der oben aufgestellten Annahmen ausführten, waren in folgender Weise angeordnet. In einem zur Hälfte mit Anilin gefüllten 50 ccm-Messkolben wurde mit Hilfe einer geteilten Pipette die zur Anilidbildung verwandte Säure in ungefähr der Menge eingetragen, wie sie der gewünschten Konzentration entsprach, worauf Anilin bis zur Marke nachgefüllt wurde. Dann wurden 5 ccm herausgeholt, in Wasser gebracht und mit $^1/_{10}$-norm. Barytlösung (Phenolphtaleïn als Indikator) titriert. So wurde die Anfangskonzentration der Lösung festgestellt. Hierauf wurden kurze Einschmelzröhren mit je 5 ccm der Lösung beschickt, zugeschmolzen und in eine schon vorher angeheizte aufrechtstehende Wasserbadkanone mit konstantem Wasserzufluss, die 20 Röhren fasste, gebracht. Der Moment des Eintragens wurde als der Anfangspunkt der Reaktion angenommen. Man kann dies thun, denn bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Reaktion bei dem grossen Anilinüberschuss, den wir nehmen, so langsam, dass auch nach tagelangem Stehen keine Abnahme der Säure wahrnehmbar ist, während bei 100° die Reaktion auch nicht so schnell

---

[1]) Ber. 28, 3218. [2]) Ber. 15, 1615.

verläuft, dass die Zeit, die nötig ist, um den Röhreninhalt auf 100° zu erhitzen, ins Gewicht fällt. Wenn der Fortschritt der Umsetzung in einer Röhre gemessen werden sollte, wurde sie aus dem Wasserbade herausgenommen und in ein Gefäss mit kaltem Wasser getaucht, dann geöffnet, der Inhalt herausgespült und die noch vorhandene Säure durch Titration bestimmt. Die stärkste Säurekonzentration, die wir anwandten, war ungefähr 1-normal. In einer derartigen Lösung sind auf 1 Mol. Säure ca. 11 Mol. Anilin enthalten, so dass man die Anilinmenge als konstant setzen und die Reaktion als vollständig verlaufend betrachten kann[1]).

1. Anilin und Essigsäure.

Das Anilin war mit Ätzkali getrocknet und fraktioniert, die Essigsäure kam als Eisessig, der durch Titration als nahezu wasserfrei erkannt war (99·9 % Essigsäure), zur Anwendung.

Tabelle 1. Normalität der Essigsäure = 0·9828. 5 ccm brauchten 49·14 ccm $^1/_{10}$-n. Baryt.

t in Stunden	ccm Baryt	K
3·75	42·18	0·044
5·6	39·64	0·037
9·2	36·26	0·038
23·6	27·26	0·033
39·9	21·05	0·032
59·3	16·61	0·032

Tabelle 2. Normalität der Essigsäure = 0·4658. 5 ccm brauchten 23·29 ccm $^1/_{10}$-n. Baryt.

t in Stunden	ccm Baryt	K
4·0	21·67	0·049
6·7	20·64	0·041
13·7	18·65	0·039
73·0	10·34	0·037

Tabelle 3. Normalität der Essigsäure = 0·517. 5 ccm brauchten 25·85 ccm $^1/_{10}$-n. Baryt.

t in Stunden	ccm Baryt	K
8·1	22·08	0·042
14·6	20·14	0·038
33·6	15·93	0·036
50·4	12·64	0·037
71·9	11·22	0·035

Tabelle 4. Normalität der Essigsäure = 0·2516. 5 ccm brauchten 12·58 ccm $^1/_{10}$-n. Baryt.

t in Stunden	ccm Baryt	K
20·5	10·33	0·042
47·5	8·48	0·041
69·5	7·35	0·041
119·5	5·73	0·040

Man sieht aus diesen Versuchsreihen sofort, dass in gleichen Zeiten ein desto grösserer Prozentsatz der Essigsäure verschwindet, je stärker die Anfangskonzentration war. Daraus folgt, dass die Reaktion entschieden nicht monomolekular verläuft. Um die Ordnung der Reaktion (n) zu bestimmen, wurde die von van't Hoff aufgestellte Gleichung

[1]) Nach Menschutkin (l. c.) wird ein Gemenge gleicher Moleküle Anilin und Eisessig bei 100° zu 85·05 % umgesetzt. 1 Mol. Eisessig auf 11 Mol. Anilin muss zu 99·7 % in Anilid übergehen.

$$n = \frac{\log\left(\frac{dC_1}{dt} : \frac{dC_2}{dt}\right)}{\log\,(C_1 : C_2)}$$

benützt. Für C_1 und C_2 wurden jeweilig die Anzahl Kubikcentimeter Baryt, die den Anfangskonzentrationen der miteinander verglichenen Versuchsreichen genommen, für $\frac{dC}{dt}$ die Abnahmen im ersten Zeitintervall, dividiert durch die zugehörige Stundenzahl. In der folgenden Tabelle sind die aus den verschiedenen Kombinationen der Versuchsreihen berechneten Werte von n zusammengestellt.

Tabelle 5. **Berechnung der Ordnung n der Reaktion nach van't Hoff.**

Kombinierte Tabellen	$\log\,(C_1 : C_2)$	$\log\left(\frac{dC_1}{dt} : \frac{dC_2}{dt}\right)$	n
1, 2	0·32428	0·66115	2·08
1, 3	0·27898	0·60076	2·16
2, 4	0.26741	0·56608	2·12
3, 4	0·31281	0·62634	2·00
1, 4	0·59173	1·22712	2·07
			Mittel 2·08

Demnach liegt offenbar eine bimolekulare Reaktion vor.

Die Anwendung der von A. A. Noyes zur Berechnung der Reaktionsordnung aufgestellten Gleichung

$$n = 1 + \frac{\log\,(t_1 : t_2)}{\log\,(C_2 : C_1)}$$

ergeben dasselbe Resultat. t_1 und t_2 bedeuten die Zeiten, in denen in zwei Lösungen von den anfänglichen Konzentrationen C_1 und C_2 ein und derselbe Prozentsatz umgesetzt ist. Wir haben auf graphischem Wege die Zeiten bestimmt, in denen 25 °/₀ der Essigsäure verbraucht sind. Diese sind für Lösung 1 10·2 Stunden, für Lösung 2 21·6 Stunden, für Lösung 3 18 Stunden, für Lösung 4 38 Stunden. Die Werte für n ergeben sich für die verschiedenen Kombinationen, wie folgt:

Tabelle 6. **Berechnung der Ordnung n der Reaktion nach Noyes.**

Kombinierte Tabellen	$\log\,(t_1 : t_2)$	$\log\,(C_2 : C_1)$	n
1, 2	0·32593	0·32428	2·01
1, 3	0·24674	0·27898	1·88
2, 4	0·24527	0·26741	1·92
3, 4	0·32449	0·31281	2·04
1, 4	0·57113	0·59173	1·97
			Mittel 1·96

Die eingangs als möglich hingestellte Analogie zwischen Esterbildung und Anilidbildung besteht demnach, soweit es sich um die einfache, ohne Katalysator vor sich gehende Reaktion handelt, thatsächlich.

Dass in der Anilidbildung eine bimolekulare Reaktion vorliegt, dürfte sich wohl in derselben Weise erklären, wie die analoge Erscheinung der Esterbildung. Hier wie dort scheint mir ein Fall von Autokatalyse vorzuliegen. Dies ist zwar von Herrn F. G. Donnan[1]) angezweifelt worden, doch möchte ich an meiner Auffassung aus Gründen, die ich in einer demnächst erscheinenden neuen Arbeit über Esterbildung darlegen werde, festhalten. Nimmt man eine Autokatalyse bei der Anilidbildung an, so ist die jeweilige Konzentration des Katalysators $(a-x)m$, worin m den Dissociationsgrad der in Anilin gelösten Essigsäure bedeutet. m ist konstant gesetzt, was mit den Ergebnissen meiner Versuche über die Bildung der Diazoamidokörper in Einklang steht. Da die Konzentration der Essigsäure durch $a-x$ gegeben ist, so erhält man die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = (a-x)^2 mk = (a-x)^2 K.$$

Daraus folgt durch Integration die bekannte Gleichung für die bimolekulare Reaktion

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}.$$

Die in den vier ersten Tabellen unter K verzeichneten Werte sind nach dieser Formel berechnet. Die Anfangswerte sind in allen vier Reihen nahezu gleich gross. Die weiteren K-Werte nehmen etwas ab und zwar um so stärker, je grösser die Anfangskonzentration der Essigsäure ist. Während bei Anwendung einer normalen Lösung die Werte von 0·044 bis 0·032 fallen, ist in der $^1/_4$-norm. Lösung der Abfall nur von 0·042 bis 0·040. Dies deutet schon darauf hin, dass die Änderung des Mediums durch das Auftreten von Wasser, wovon in den stärkeren Lösungen mehr entsteht, als in den schwächeren, eine, wenn auch wohl nicht die einzige Ursache der Inkonstanz von K ist. Um dies zu prüfen, wurde eine Versuchsreihe mit einer ca. 1-norm. Lösung von Essigsäure in Anilin ausgeführt, der von Anfang an 1 Mol. Wasser auf 1 Mol. Säure zugesetzt war.

Der Anfangswert von K ist demnach wirklich bedeutend kleiner, als bei Anwendung einer wasserfreien Lösung.

[1]) Ber. 29, 2422.

Tabelle 7.

Normalität der Essigsäure = 1·037,
„ des Wassers = 1·0.
5 ccm brauchen 51·83 ccm $^1/_{10}$-norm. Baryt.

t in Stunden	ccm Baryt	K
7·0	42·13	0·032
15·0	32·91	0·037
37·5	23·73	0·031
53·5	19·84	0·029

Die bei der Kombination Anilin—Essigsäure aufgefundenen Gesetzmässigkeiten wurden auf ihre Allgemeinheit in der Weise geprüft, dass einerseits an Stelle der Essigsäure Propionsäure, andererseits an Stelle des Anilins *o*-Toluidin genommen wurde.

2. Anilin und Propionsäure.

Die Propionsäure war durch fraktionierte Destillation aus dem reinsten Handelsprodukte gewonnen. Ihre Reinheit wurde durch Titration einer Probe festgestellt (gef. 100·2 %). Es wurden zwei Versuchsreihen mit einer ca. 1-norm. und einer ca. $^1/_2$-norm. Lösung der Propionsäure in Anilinsäure angesetzt.

Tabelle 8.

Normalität der Propionsäure = 1·0036.
5 ccm brauchten 50·18 ccm $^1/_{10}$-n. Baryt.

t in Stunden	ccm Baryt	K
5·75	44·06	0·024
13·25	38·87	0·022
23·0	34·17	0·020
41·8	27·34	0·020
51·3	25·09	0·019

Tabelle 9.

Normalität der Propionsäure = 0·5058.
5 ccm brauchten 25·29 ccm $^1/_{10}$-n. Baryt.

t in Stunden	ccm Baryt	K
9·5	22·95	0·021
19·25	21·01	0·021
38·1	18·01	0·021
57·9	15·31	0·021
77·5	13·87	0·021

Nach der Methode von van't Hoff ergiebt sich aus den Anfangswerten $n = 2·14$, nach der Methode von Noyes erhält man, wenn man die für die Umsetzung von 25 % Propionsäure notwendigen Zeiten zu 15·8, resp. 30·4 Stunden annimmt, was auf graphischem Wege gefunden wurde, $n = 1·95$. Demnach verhält sich Propionsäure analog der Essigsäure. Die Bildung von Propionanilid erfolgt aber ungefähr doppelt so langsam, als die des Acetanilids.

3. *o*-Toluidin und Essigsäure.

Reinstes käufliches *o*-Toluidin wurde durch Trocknen mit Ätzkali und Fraktionierung gereinigt. Die Versuchsanordnung war wie bei den übrigen Versuchen.

Tabelle 10.

Normalität der Essigsäure = 1·03.
5 ccm brauchten 51·51 ccm $^1/_{10}$-n. Baryt.

t in Stunden	ccm Baryt	K
6·0	47·33	0·014
15·1	42·33	0·014
26·1	38·35	0·013
53·35	29·38	0·013
75·0	26·01	0·013

Tabelle 11.

Normalität der Essigsäure = 0·5222.
5 ccm brauchten 26·11 ccm $^1/_{10}$-n, Baryt

t in Stunden	ccm Baryt	K
19·75	22·85	0·014
38·25	20·40	0·014
51·5	18·98	0·014
61·75	18·05	0·014
72·1	17·14	0·014

Die Berechnung von n ergiebt nach der ersten Methode 2·12, nach der zweiten Methode (Zeiten für 25 % Umsetzung 25·2, resp. 46) 1·89. Demnach ist auch die Bildung des Acet-*o*-Toluids eine bimolekulare Reaktion. Man sieht gleichzeitig, dass die Bildung des *o*-Toluids beträchtlich langsamer verläuft, als die des Acetanilids.

Die erste der beiden Folgerungen, die sich aus der Annahme, eine in einer Anilinbase gelöste Säure sei in dieser Lösung im freien Zustande enthalten, hat sich, wie aus dem oben Mitgeteilten hervorgeht, als richtig bestätigt. Im folgenden soll gezeigt werden, dass auch die zweite, Beschleunigung der Reaktion durch Zusatz einer starken Säure und Unabhängigkeit der Reaktionsdauer von der Konzentration der umzusetzenden Säure, zutrifft.

4. Anilin, Essigsäure und Pikrinsäure.

Die Versuche wurden in ähnlicher Weise, wie die oben beschriebenen in zugeschmolzenen Röhren bei 100° ausgeführt. Die Bereitung der Mischung wurde so vorgenommen, dass zunächst in einem 50 ccm-Kolben die durch Umkrystallisieren gereinigte Pikrinsäure genau abgewogen wurde. Nun wurde Anilin (ca. 40 ccm) zugefügt und die Mischung geschüttelt, bis die Pikrinsäure vollständig gelöst war. Dann wurde die abgemessene Menge Essigsäure dazu gegeben und schliesslich der Kolben bis zur Marke mit Anilin aufgefüllt. Durch Titration von 5 ccm der Mischung mit $^1/_{10}$ n Baryt und Phenolphtaleïn wurde der Gesamtsäuregehalt bestimmt, nach Abzug der der Pikrinsäure ent-

sprechenden Anzahl Kubikcentimeter liess sich die Konzentration der Essigsäure berechnen. Die Versuchsröhren wurden wieder mit je 5 ccm der Mischung beschickt. Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Reaktion so langsam vor sich, dass nach dreitägigem Stehen noch keine merkliche Abnahme des Säuregehalts wahrnehmbar ist. Zu bemerken ist noch, dass bei längerem Erhitzen auf 100° der Röhreninhalt sich beim Arbeiten mit Pikrinsäure und ebenso auch bei den Versuchen mit Bromwasserstoff- und Chlorwasserstoffsäure dunkel färbt.

In den folgenden Tabellen bezieht sich die angegebene Anzahl Kubikcentimeter Baryt stets nur auf die Essigsäure. Die Berechnung geschah nach der Formel für die monomolekulare Reaktion

$$K = \frac{1}{t} 2 \cdot 3 \log \frac{a}{a - x}.$$

Für a und $a - x$ wurde die zur Neutralisation der anfänglich und der nach der Zeit t vorhandenen Essigsäure nötige Anzahl Kubikcentimeter der Barytlösung eingesetzt. Wenn die erwartete Analogie zur Esterbildung unter dem Einfluss eines Katalysators besteht, so müssen die Werte von K sich bei gleicher Konzentration der Pikrinsäure stets gleich gross ergeben, wie auch die Konzentration der Essigsäure sei. Die folgenden drei Tabellen enthalten die Resultate mit drei verschiedenen Lösungen von Essigsäure, deren Konzentrationen sich ungefähr wie 1:0·5:0·25 verhielten.

Tabelle 12.

Normalität der Pikrinsäure = 0·5
„ „ Essigsäure = 0·9978.
5 ccm brauchten 49·89 ccm $^1/_{10}$-n. Baryt.

t in Stunden	ccm Baryt	K
3·6	38·67	0·071
5·7	31·68	0·081
9·5	25·17	0·071
15·2	18·36	0·067

Tabelle 13.

Normalität der Pikrinsäure = 0·5
„ „ Essigsäure = 0·5184.
5 ccm brauchten 25·92 ccm $^1/_{10}$-n. Baryt.

t in Stunden	ccm Baryt	K
4·9	17·93	0·076
8·5	14·28	0·071
20·25	6·59	0·068
27·50	3·93	0·069
42·25	1·78	0·063

Tabelle 14.

Normalität der Pikrinsäure = 0·05
„ „ Essigsäure = 0·2374.
5 ccm brauchten 11·87 ccm $^1/_{10}$-n. Baryt.

t in Stunden	ccm Baryt	K
3·2	9·24	0·078
8·5	6·56	0·069
14·7	4·63	0·064
16·2	4·11	0·067

Die Reaktion giebt sich nach diesen Versuchsergebnissen unzweideutig als monomolekulare zu erkennen. Dass in gleichen Zeiten ein und derselbe Prozentsatz der Essigsäure, wie immer auch ihre Konzentration gewählt ist, umgewandelt wird, ergiebt sich auch auf graphischem Wege. Zur Umsetzung von 50 % sind bei der Konzentration 0·9978 10·2 Stunden nötig, bei der Konzentration 0·5184 10·5, bei der Konzentration 0·2374 10·6 Stunden nötig, also stets nahezu dieselbe Zeit. Aus dem Mittelwert der Konstanten 0·07 berechnet sich die Zeit für die halbe Umsetzung zu 9·8 Stunden. Man sieht daraus auch, dass die Umsetzung bei Anwesenheit von Pikrinsäure erheblich schneller vor sich geht, als bei Anilin und Essigsäure allein. Allerdings ist die Beschleunigung lange nicht so gross, als bei Essigsäure und Alkohol[1]).

In den folgenden Versuchen ist die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Pikrinsäure behandelt. Bei den Versuchen über die Umlagerung der Diazoamidokörper in Basenlösung hatte es sich herausgestellt, dass die Geschwindigkeit der Menge der zugesetzten Säure proportional ist. Dies trifft im Fall der Anilidbildung nur angenähert zu. Eine grössere Konzentration als 0·5 normal konnte nicht gut angewendet werden, weil diese der Sättigungsgrenze für die gewöhnliche Temperatur schon zu nahe liegt. Daher wurde mit 0·25 normalen Lösungen der Pikrinsäure gearbeitet.

Wenn die erwartete Proportionalität zwischen der Konzentration der Pikrinsäure und der Geschwindigkeitskonstante bestände, so wäre, da die mittlere Konstante bei der 0·5 norm. Pikrinsäurelösung 0·07 ist,

Tabelle 15.

Normalität der Pikrinsäure = 0·25
„ „ Essigsäure = 1·031.
5 ccm brauchten 51·55 ccm $^1/_{10}$-n. Baryt.

t in Stunden	ccm Baryt	*K*
9·25	31·69	0·052
19·15	20·64	0·048
29·35	16·57	0·039
31·6	13·41	0·043
41·85	10·14	0·039

Tabelle 16.

Normalität der Pikrinsäure = 0·25
„ „ Essigsäure = 0·4746.
5 ccm brauchten 23·73 ccm $^1/_{10}$-n. Baryt.

t in Stunden	ccm Baryt	*K*
4·5	19·66	0·042
10·0	15·55	0·042
12·5	14·28	0·041
19·0	11·03	0·040
23·5	8·57	0·041
33·0	7·13	0·037

[1]) Es ist übrigens auffallend, dass auch die Esterifizierung der Trichloressigsäure, die in alkoholischer Lösung ohne Zusatz eines Katalysators eine viel schnellere ist, als die der Essigsäure, durch Pikrinsäure oder Salzsäure lange nicht in dem Grade beschleunigt wird, wie die Esterifizierung der Essigsäure, was aus noch nicht veröffentlichten Versuchen von mir hervorgeht.



Tabelle 17.

Normalität der Pikrinsäure = 0·25
„ „ Essigsäure = 0·2662.
5 ccm brauchten 13·31 ccm $^1/_{10}$-n. Baryt.

t in Stunden	ccm Baryt	K
4·5	11·16	0·039
7·75	10·14	0·035
15·25	7·79	0·035
24·9	5·76	0·034

der Wert 0·35 zu erwarten. Dies trifft angenähert nur bei den Versuchen der Tabelle 17 ein, bei den stärkeren Essigsäurelösungen werden höhere K-Werte erhalten, und zwar um so höhere, je grösser die Konzentration der Essigsäure ist. Dies dürfte, wenn man schon die Annahme einer elektrolytischen Dissociation der Säuren in Anilinlösung macht, so zu erklären sein, dass die Dissociation der Essigsäure durch die Pikrinsäure erst dann ganz zurückgedrängt ist, wenn die Konzentration der letzteren einen bestimmten Wert erreicht hat. Bei der Konzentration 0·5 scheint diese Grenze erreicht zu sein, denn wie aus den Tabellen 12—14 ersichtlich ist, ergaben sich dieselben Konstanten, ob die Essigsäure 1, 0·5 oder 0·25 normal ist. Bei der Konzentration 0·25 der Pikrinsäure scheint sie zwar auf eine schwächere Essigsäurelösung noch so zu wirken, dass die Dissociation fast völlig zurückgedrängt wird, konzentriertere Essigsäurelösungen hingegen zeigen unter diesen Umständen noch merkliche Dissociation und zwar um so mehr, je konzentrierter sie sind. Die grössere Reaktionsgeschwindigkeit, wie sie in den Tabellen 15 und 16 bemerkbar ist, rührt dann daher, dass ausser den von der Pikrinsäure stammenden Wasserstoffionen noch Wasserstoffionen der Essigsäure beschleunigend wirken. Es ist einstweilen nicht möglich, dies in Rechnung zu bringen, da wir sowohl über den Dissociationsgrad der in Anilin gelösten Säuren, wie auch über dessen Beeinflussung nichts Bestimmtes wissen.

Der Einfluss, den das Wasser auf die Geschwindigkeit der Umsetzung des Systems Anilin, Essigsäure, Pikrinsäure ausübt, ist von uns durch die folgenden zwei Versuchsreihen geprüft worden.

Durch den Wasserzusatz wird also auch hier, wie bei den Versuchen ohne Katalysator, die Geschwindigkeit herabgedrückt. Das Abfallen der Konstanten in den verschiedenen Reihen mit Pikrinsäure wird jedenfalls durch das Auftreten von Wasser mitbedingt. Bei der Esterbildung mit Katalysator ist Ähnliches beobachtet worden.

Tabelle 18.

Normalität der Pikrinsäure = 0·5
„ „ Essigsäure = 0·524
„ des Wassers = 0·5.

5 ccm brauchten 26·2 ccm Baryt.

t in Stunden	ccm Baryt	*K*
5·1	18·55	0·068
8·1	15·19	0·067
18·25	8·97	0·058
28·65	5·09	0·057

Tabelle 19.

Normalität der Pikrinsäure = 0·5
„ „ Essigsäure = 0·5426
„ des Wassers = 1·0.

5 ccm brauchten 27·13 ccm Baryt.

t in Stunden	ccm Baryt	*K*
9·1	15·52	0·061
13·7	12·03	0·059
38·4	3·57	0·053
50·8	1·72	0·054

5. Anilin, Propionsäure und Pikrinsäure.

Ganz analog der Essigsäure verhält sich die Propionsäure bei der Anilidbildung bei Anwesenheit von Pikrinsäure; die Konzentration der Propionsäure übt keinen wesentlichen Einfluss aus und die Reaktionsgeschwindigkeit ist grösser geworden.

Tabelle 20.

Normalität der Pikrinsäure = 0·5
„ „ Propionsäure = 0·9688.

5 ccm brauchten 48·44 ccm $^1/_{10}$-n. Baryt.

t in Stunden	ccm Baryt	*K*
4·75	38·44	0·049
12·0	27·90	0·046
20·75	20·18	0·043
28·55	15·19	0·040
38·6	10·80	0·039

Tabelle 21.

Normalität der Pikrinsäure = 0·5
„ „ Propionsäure = 0·4894.

5 ccm brauchten 24·47 ccm $^1/_{10}$-n. Baryt.

t in Stunden	ccm Baryt	*K*
7·25	17·02	0·050
16·0	12·23	0·043
24·5	8·76	0·042
35·8	5·00	0·040
45·0	4·07	0·040

6. Anilin, Essigsäure und Bromwasserstoff.

Wie die Pikrinsäure mussten nach Analogie der Esterbildung auch andere starke Säuren die Entstehung des Anilids beschleunigen. Dies wurde zunächst an der Bromwasserstoffsäure nachgewiesen. Die Versuche wurden so angestellt, dass an Stelle der Pikrinsäure die entsprechende Menge bromwasserstoffsaures Anilin in die Messkölbchen eingewogen wurde. Im übrigen wurde gerade so operiert, wie bei Anwendung von Pikrinsäure.

Die Reaktion ist offenbar wieder eine monomolekulare. Wie auf graphischem Wege ermittelt wurde, braucht man zur Umsetzung des vierten Teils der Essigsäure bei der ersten Versuchsreihe 3·8, bei der zweiten 3·7 Stunden. Die Geschwindigkeitskonstante ist nahezu die gleiche, wie bei Anwendung von Pikrinsäure.

Tabelle 22.

Normalität des Bromwasserstoffs = 0·5
„ der Essigsäure = 1·0382.
5 ccm brauchten 51·91 ccm $^1/_{10}$-n. Baryt.

t in Stunden	ccm Baryt	K
4·0	37·77	0·079
7·5	27·02	0·077
16·3	15·60	0·074
26·9	8·15	0·069

Tabelle 23.

Normalität des Bromwasserstoffs = 0·5
„ der Essigsäure = 0·2252.
5 ccm brauchten 11·26 ccm $^1/_{10}$-n. Baryt.

t in Stunden	ccm Baryt	K
4·7	7·68	0·082
5·1	7·59	0·077
12·2	4·40	0·077
13·7	4·18	0·072
20·2	3·05	0·065

Ein Versuch mit der halben Menge Bromwasserstoff gab gleichfalls ein ähnliches Resultat, wie der analoge mit Pikrinsäure. Die Konstante kam etwas grösser heraus, als sie bei vollständiger Proportionalität sein sollte.

7. Anilin, Essigsäure und Chlorwasserstoff.

Salzsaures Anilin ist bei gewöhnlicher Temperatur in Anilin nicht so löslich, als dass 0·5-normale Lösungen herstellbar gewesen wären. Wir mussten uns daher mit 0·25- und 0·125-normalen Lösungen begnügen. Wenn auch, wie aus den analogen Versuchen mit Pikrinsäure hervorgeht, auf gute Konstanten dabei nicht zu rechnen war, so konnte doch die beschleunigende Wirkung der Salzsäure nachgewiesen werden.

Tabelle 24.

Normalität des Chlorwasserstoffs = 0·25
„ der Essigsäure = 0·5168.
5 ccm brauchten 25·84 ccm $^1/_{10}$-n. Baryt.

t in Stunden	ccm Baryt	K
4·8	20·13	0·052
8·0	17·35	0·050
14·0	13·99	0·044
24·5	10·25	0·038
40·25	6·03	0·036

Tabelle 25.

Normalität des Chlorwasserstoffs = 0·125
„ der Essigsäurre = 0·4582.
5 ccm brauchten 22·91 ccm $^1/_{10}$-n. Baryt.

t in Stunden	ccm Baryt	K
5·0	19·68	0·030
13·6	15·03	0·031
22·35	12·18	0·028
38·45	8·28	0·026
50·65	6·23	0·026

Es zeigt sich wieder, dass der Beschleuniger in der kleineren Konzentration relativ etwas stärker wirkt, als bei vollständiger Proportionalität zu erwarten wäre. Immerhin zeigt es sich deutlich, dass Salzsäure den Prozess beschleunigt und zwar ungefähr in dem Grade, wie Bromwasserstoff und Pikrinsäure.

Wir haben auch versucht, die Bildungsgeschwindigkeit des Acet-*o*-Toluids bei Anwesenheit einer stärkeren Säure zu studieren. Indessen zeigte es sich, dass pikrinsaures *o*-Toluidin in *o*-Toluidin nur sehr wenig

löslich ist. Auch bromwasserstoffsaures *o*-Toluidin ist so schwer löslich, dass nur eine 0·125-normale Lösung bereitet werden konnte. Diese zeigte beim Erhitzen mit 0·5-normaler Essigsäure auf 100° den Übelstand, dass sehr rasch ein rotgefärbtes Nebenprodukt entstand, das eine halbwegs genaue Titration verhinderte.

Nach den mitgeteilten Versuchsergebnissen hat sich die vermutete Analogie zwischen Ester- und Anilidbildung wirklich bestätigt. Die Anilidbildung verläuft in einem Überschuss an Base als Reaktion zweiter Ordnung, sie lässt sich durch Anwesenheit einer stärkeren Säure beschleunigen und wird dann, eine genügende Konzentration dieses Zusatzes vorausgesetzt, zu einer Reaktion erster Ordnung. Es scheint mir, dass man daraufhin berechtigt ist, in den Lösungen von Säuren in Anilinbasen die Säuren als frei, nicht als Salz an die Base gebunden, anzunehmen, wofür ja auch schon die Ergebnisse meiner Arbeiten über Diazoamidokörper sprachen.

Ich habe damals auf die Analogie hingewiesen, die zwischen der Lösung eines Anilinsalzes in Anilin und der eines krystallwasserhaltigen Salzes in Wasser besteht. Nachdem die damals ausgesprochene Ansicht über die Natur derartiger Anilinlösungen durch die Versuche über die Anilidbildung eine neue Stütze erhalten haben, scheint mir die Auffassung, dass krystallwasserhaltige Stoffe als Anhydride in ihren wässerigen Lösungen vorhanden sind, an Wahrscheinlichkeit gewonnen zu haben [1]). Ich hoffe, durch konsequente Fortsetzung von Versuchen, die nicht auf dem Gebiete dar Dynamik liegen und mit denen ich schon seit geraumer Zeit beschäftigt bin, die Frage, ob die Analogie zwischen Anilinsalzen und krystallwasserhaltigen Substanzen wirklich besteht, zur Entscheidung zu bringen.

[1]) In einer kürzlich erschienenen Arbeit von A. Werner (Zeitschrift für anorg. Chemie 15, 1) wird die Ansicht ausgesprochen, dass die darin mitgeteilten Versuche über Verbindungen von Metallsalzen mit organischen Basen und über die Molekulargrösse der Salze beweisen sollen, dass die Hydrate in wässeriger Lösung ihr Wasser noch gebunden halten. So interessant die Ergebnisse dieser Arbeit auch sind, so kann ich in ihr eine Entscheidung der Krystallwasserfrage nicht erblicken. Die Verbindungen der Salze mit Basen sind ja gewiss Analoge der Hydrate, woran wohl niemand gezweifelt hat, und die Lösungen dieser Doppelverbindungen in Basen und die der Hydrate in Wasser müssen gleich konstituiert sein. Wie sie aber beschaffen sind, darüber geben die Wernerschen Versuche keinen Aufschluss.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.



Bemerkungen über die kinetische Theorie der Lösungen.

Von

Arthur A. Noyes.

Durch eine persönliche Mitteilung hat Herr Prof. Nernst mich freundlichst aufmerksam gemacht, ich hätte ihm in meiner neueren Abhandlung[1]) die Behauptung fälschlich zugeschrieben, es sei aus der kinetischen Theorie zu erwarten, dass der von den Molekeln des Lösungsmittels selbst angenommene Raum einen grossen Einfluss auf den Wert des osmotischen Druckes ausüben müsse. Dieser Einfluss besteht allerdings in Bezug auf den hypothetischen Druck, welcher der Bewegung der gelösten Molekeln entspricht, hebt sich aber fort, wie Nernst zeigt[2]), im Falle des wie gewöhnlich bestimmten Druckes, desjenigen z. B., der sich gegen eine halbdurchlässige Wand geltend macht. Damit stimme ich vollständig überein und bedaure nur, durch Missverständnis des Sinnes, in welchem das Wort Druck an der betreffenden Stelle[3]) benutzt wurde, die Meinung des Herrn Prof. Nernst unrichtig aufgefasst zu haben.

---

[1]) Über die Bestimmung des osmotischen Druckes mittels Druckmessungen: Diese Zeitschr. **23**, 61.

[2]) Theoretische Chemie, Seite 209.

[3]) Ebendas.

Boston, Mass. Institute of Technology,
September 1897.



Ueber die Gültigkeit der Maxwellschen Gleichungen.

Von

P. S. Wedell-Wedellsborg.

Betrachten wir einen elektrischen Strom durch einen langen geraden drahtförmigen Leiter. Bei stationärem Zustande soll nach der Maxwellschen Theorie die Dichte der statischen Elektrizität an der Leiteroberfläche überall gleich Null sein, und die elektrische Kraft soll in benachbarten Punkten ausserhalb und innerhalb der Leiteroberfläche gleich gross und gleich gerichtet sein. So gross wir also die elektromotorische Kraft im Leiter machen können, so gross wird auch die elektrostatische Kraft ausserhalb desselben — und doch ist diese Kraft von den Experimentatoren nie entdeckt worden. Dass diese Kraft in der That nicht existiert, das folgt einfach aus den Induktionsgesetzen: Befindet sich parallel dem Stromleiter ein dünner metallischer Cylinder isoliert aufgestellt, so wird, wenn der Strom im Leiter ansteigt, die positive Elektrizität im Cylinder sich in der negativen Stromrichtung bewegen. Wenn der primäre Strom dagegen seine Stromstärke verkleinert, dann bewegt sich im Cylinder die positive Elektrizität in derselben Richtung, wie der Strom im primären Leiter. Betrachten wir statt des metallischen Cylinders einen ähnlich angebrachten elektrolytischen Leiter, so ändert sich nichts: die auf die Ionen parallel dem primären Strom wirkenden Kräfte haben immer verschiedene Zeichen, je nachdem die Stromstärke steigt oder sinkt.

Für eine geladene Holundermarkkugel, die sich parallel dem Leiter bewegen kann, gilt dasselbe. Aus diesen Erfahrungsthatsachen folgt mit Notwendigkeit, dass die gesamte elektrische Kraft, welche ein Strom in seiner nächsten Umgebung hervorruft, bei stationärem Zustande keine Komponente in der Stromrichtung hat, denn dadurch, dass der Strom vom variablen in den stationären Zustand übergeht, kann sich jene Kraft nicht diskontinuierlich ändern. (Das Zeichen der Induktionskraft wird ja durch das Zeichen des ersten Differentialquotienten der Stromstärke nach der Zeit bestimmt.)



Die genannten Thatsachen sind mit der Maxwellschen Theorie in Widerstreit, denn nach ihr muss ein entstehender Strom zwei Arten von Induktionswirkungen ausüben: erstens die experimentell bekannten, zweitens die Induktionswirkungen, die aus dem Ansteigen des elektrostatischen Feldes des Stromes hervorgehen müssen. Beide Wirkungen könnten sich unter Umständen aufheben, denn sie hätten verschiedene Zeichen und wären von derselben Grössenordnung. (Ich glaube sogar, dass sie sich immer aufheben müssten, denn in der Maxwellschen Theorie nimmt man ja an, dass die elektrostatischen und die elektromagnetischen Störungen sich mit derselben Geschwindigkeit fortpflanzen.)

Es ist auch nicht leicht einzusehen, woher jene elektrostatische Kraft des stationären Stromes stammen sollte, wenn man mit Maxwell annimmt, dass sich nirgends elektrische Massen in Ruhe befinden. Allerdings hat man nicht immer angenommen, dass die Dichte der statischen Elektrizität an der Leiteroberfläche gleich Null sei — man hat sie früher dem örtlichen Potential proportional angenommen — wenigstens wenn ich folgenden Passus in G. Wiedemanns[1]) Elektrizitätslehre recht verstehe: „In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Verteilung der elektrischen Dichtigkeit auf dem Schliessungskreise der geschlossenen Säule bestimmt (Kohlrausch, Pogg. Ann. **78,** 1. 1849). Bei allen diesen Versuchen wurde stets die untere Kondensatorplatte durch einen gleichartigen Draht zur Erde abgeleitet, und zugleich ein Punkt a des Schliessungskreises mit diesem Ableitungsdraht verbunden. Es wurden nun verschiedene Punkte b_1, b_2 der Schliessung mit der oberen Kollektorplatte verbunden und die Elektrizität derselben an das Dellmannsche Elektrometer übertragen. Die Anzeigen desselben, d. i. die Ladungen des Kondensators, müssen jedesmal den elektrischen Dichtigkeiten an den Punkten der Schliessung b_1, b_2 u. s. f. proportional sein.“ Mit „elektrischer Dichtigkeit“ kann hier nur die Dichtigkeit der ruhenden Elektrizität gemeint sein, denn die Stromdichte ist ja überall konstant, und einen besonderen Oberflächenstrom giebt es bekanntlich nur bei nichtstationären Strömen.

Bei dieser Annahme über die Dichte der statischen Elektrizität an der Oberfläche des Leiters müsste die elektrostatische Kraft gerade ausserhalb des Leiters senkrecht auf der Leiteroberfläche stehen — also auch in diesem Fall würde die Parallelkomponente der elektrischen Kraft in der Nähe des Leiters gleich Null sein.

[1]) Lehre vom Galvanismus. 2. Aufl. 1872, I, 154.

Dass die Maxwellsche Theorie unrichtig ist, kann man auch mit Hilfe des Poyntingschen Theorems beweisen, wie ich es in einem früheren Aufsatz versucht habe (diese Zeitschr. (2) **22**, 222—224. 1897). Jener Aufsatz ist neulich von Herrn D. A. Goldhammer kritisiert worden (diese Zeitschr. **23**, 686—688. 1897). Er hat mich aber ganz missverstanden, denn er glaubt erstens, dass ich mit der Grösse Ep (die der Stromrichtung parallele Komponente der elektrischen Kraft ausserhalb des Stromes) nicht die Parallelkomponente der gesamten elektrischen Kraft gemeint habe, obwohl dies in meiner Definition liegt — und dann glaubt er noch, dass ich mit „elektrischen Schwingungen eines absoluten Leiters, der sich allein im Raume befindet" notwendigerweise erzwungene Schwingungen gemeint haben müsse, obwohl dies nicht in meinen Worten liegt und auch schwierig denkbar wäre, denn woher sollte jener Zwang stammen?

Dass Poyntings Theorem unrichtig ist, kann man auch folgendermassen einsehen: Betrachten wir einen geschlossenen stationären Strom, der entweder ein thermo- oder ein Voltascher Strom sein kann: Nach der Maxwellschen Theorie verlaufen alle Kraftröhren, die von den Kontaktstellen ausgehen, ausschliesslich in der Leitungsbahn — und auch von der Oberfläche der Leitung gehen keine Kraftröhren in den Äther hinaus (nur wenn die Stromstärke wechselt, gleiten elektrische Kraftröhren mit ihren Enden den Leiteroberflächen entlang). Nach Poyntings Theorem wird die Joulesche Wärme geliefert durch Ätherkraftröhren, die der Strombahn parallel sind und sich senkrecht auf sich selbst in den Leiter hinein bewegen. Diese Kraftröhren müssen im Äther geschlossen sein. Nun ist es aber jedenfalls sicher, dass die Joulesche Wärme auch von den Kontaktstellen stammt. Die Energie, welche sich an den Kontaktstellen befindet, müsste sich also zuerst in entfernte geschlossene Ätherkraftröhren begeben und nachher mit diesen nach dem Leiter zurückwandern. Dies scheint undenkbar!

Nun giebt es aber auch andere Arten von elektrischen Strömen, für welche möglicherweise die Poyntingsche Auffassung der Energiewanderung zutreffend ist: Haben wir z. B. einen dünnen kreisförmigen Leiter, und bewegen wir einen Magnetpol senkrecht gegen sein Zentrum, dann entsteht im Leiter ein elektrischer Strom, dessen Potentialgefälle überall gleich Null ist. — Vielleicht gilt das Poyntingsche Theorem für solche Ströme.

Aber es scheint mir aus diesen Betrachtungen zu folgen, dass Maxwell irgend eine unrichtige Hypothese gemacht haben muss. Wenn wir die unitarische Hypothese des elektrischen Fluidums als richtig an-



nehmen, dann müssen wir das Maxwellsche Axiom: dass es nur geschlossene elektrische Ströme giebt, fallen lassen. Zu der unitarischen Hypothese möchte ich vorschlagen, noch folgende Hypothese zu fügen: dass das elektrische Fluidum identisch ist mit der chemischen Masse — denn das elektrische Fluidum muss ja bekanntlich mit Inertie begabt sein — und von der Konstanz der Summe aller Atommassen würde es ja ganz unlogisch sein auf die Konstanz der einzelnen Atommassen zu schliessen. Man kann ja nicht beweisen, dass Sauerstoff ebensoviel wiegt im Wasser wie im freien Zustande. Warum sollten ein Atom und dessen chemische Masse nicht zwei konkrete Dinge sein können?

Nach dieser Hypothese sind die beiden Erhaltungsgesetze der Elektrizität und der chemischen Masse ihrem Inhalte nach identisch.

Nach der Maxwellschen Theorie kann man keinen Zusammenhang sehen zwischen dem Wesen der Elektrizität und dem Wesen des Magnetismus. Dies ist aber nach der unitarischen Theorie möglich, nämlich wenn man die Elementarmagnete im Eisen als geschlossene elektrische Ströme ohne Potentialgefälle und möglicherweise ohne Leitungswiderstand betrachtet. Ein solcher Strom ohne Potentialgefälle und ohne Leitungswiderstand kann nur dann seine Energie ändern, wenn in seiner Umgebung Magnete oder elektrische Ströme wirken — er kann also keine Dämpfung im ruhenden Äther erleiden.

Herr Goldhammer behauptet (l. c. 688), dass einfache elektrische Schwingungen eines absoluten, allein im Raume befindlichen Leiters notwendig eine Dämpfung erleiden müssen. Dies hat er aber nicht bewiesen, und kann es auch nur mit Hilfe der Maxwellschen Theorie beweisen. Die Energie, welche der Leiter zum Äther abgiebt, kehrt nicht, wie Herr Goldhammer schreibt, erst nach unendlich langer Zeit nach dem Leiter zurück, sondern während jeder halben Schwingung strömt die Energie in den Äther hinaus und zurück in den Leiter hinein, wie es aus den Induktionsgesetzen folgt.

Krogsdal, 17. September 1897.

Referate.

64. Eine Prüfung der Abeggschen Methode zur Messung von Gefrierpunktserniedrigungen von E. H. Loomis (Journ. Phys. Chem. 221—231. 1897). Die Abhandlung enthält Erörterungen über die Arbeit Abeggs (20, 207), in welchen auf einige möglicherweise von diesem übersehene Fehlerquellen hingewiesen wird. Insbesondere wird die „Trägheit" des Thermometers betont, derzufolge das Quecksilber seinen Stand bei sehr kleinen Temperaturänderungen unbeweglich beibehält, indem die vorhandenen kleinen Volumänderungen nicht in einer Änderung des Standes des Meniskus sich ausdrücken, sondern von entsprechenden minimalen elastischen Volumänderungen des Gefässes aufgenommen werden. *W. O.*

---

65. Über die Verflüssigung eines Gemisches von zwei Gasen von P. Duhem (Journ. Phys. Chem. I, 273—297. 1897). Der Gegenstand der Abhandlung ist die von mehreren Beobachtern gesehene Thatsache, dass ein Gemisch zweier Gase im allgemeinen bei einer bestimmten Temperatur das Auftreten von Flüssigkeit zeigt, wenn der Druck einen bestimmten Wert erreicht hat. Bei weiterer Druckvermehrung nimmt die Flüssigkeitsmenge erst zu, dann aber wieder ab, und es giebt einen zweiten Druck, bei dem die Flüssigkeit wieder verschwindet. Der Verf. bemerkt, dass er in seiner Abhandlung „Dissolutions et mélanges", III, (15, 332) eine kurze Theorie dieser Erscheinungen gegeben hat, welche mit den später von Kuenen entwickelten Folgerungen aus einer von van der Waals gegebenen Theorie (16, 566) im wesentlichen zu gleichen Resultaten führt; während aber die letztgenannte Theorie von einer Anzahl hypothetischer Annahmen ausgehe, stütze sich die seine nur auf die Eigenschaften des thermodynamischen Potentials.

In der vorliegenden Abhandlung entwickelt er seine Theorie ausführlich, und findet sie im stande, sowohl die älteren, wie auch alle inzwischen von Kuenen beobachteten Erscheinungen genügend darzustellen. *W. O.*

---

66. Quecksilberchlorid von D. McIntosh (Journ. Phys. Chem. I, 298—300. 1897). Etard hat beobachtet, dass die Löslichkeit von Quecksilberchlorid in organischen Stoffen meist durch zwei sich schneidende Kurven dargestellt wird. Dies kann entweder daher rühren, dass sich verschiedene Modifikationen bilden, oder dass eine feste Verbindung des Chlorids mit dem Lösungsmittel entsteht. In dem Falle des Methylalkohols hat der Verf. nachgewiesen, dass das letztere der Fall ist, und dass das die Zusammensetzung der festen Verbindung $HgCl^2 + CH^4O$ ist; die Schnitttemperatur beträgt 38·8, wobei allerdings auf etwaige Überkaltung nicht Acht gegeben zu sein scheint.

Zusatz von Wasser erniedrigt die Umwandlungstemperatur. *W. O.*

---

67. Studien über das Massenwirkungsgesetz von S. F. Taylor (Journ. Phys. Chem. 1, 301—303. 1897). Die Abhandlung enthält Untersuchungen in derselben Richtung, wie die früher (Ref. 60 und 62) erwähnten. *W. O.*

---

68. Über fünffache Punkte von W. D. Bancroft (Journ. Phys. Chem. I, 337—343. 1897). An der Hand mehrerer Untersuchungen verschiedener Autoren über Gleichgewichte zwischen zwei Salzen und Wasser erörtert der Verf. einige Eigentümlichkeiten, die den entsprechenden fünffachen Punkten, d. h. denen, bei denen fünf Phasen neben einander im Gleichgewicht sind, zukommen. *W. O.*

---

69. Feste Körper und Dämpfe von W. D. Bancroft (Journ. Phys. Chem. I, 344—348. 1897). Die Notiz beschäftigt sich mit der Frage der Verwitterung krystallwasserhaltiger Salze, einfacher, wie doppelter, und es wird ausgesprochen, dass sich dabei der feste Körper bildet, der beim nächst höheren vielfachen Punkt entsteht. *W. O.*

---

70. Osmotischer Druck und Freiheitsgrad von J. E. Trevor (Journ. Phys. Chem. I, 349—365. 1897). Wenn in ein Gebilde halbdurchlässige Scheidewände eingeführt werden, so nimmt die Anzahl der entsprechenden unabhängigen Veränderlichen zu, da die Drucke nicht mehr die gleichen zu sein brauchen, und ebenso die Potentiale der durch die Scheidewände getrennten Stoffe von einander unabhängig werden. Um gleich viel nimmt der Freiheitsgrad eines solchen Gebildes zu, und die Maximalzahl koëxistierender Phasen ist statt $n+2$ nun $n+2+x+y$, wo x und y die Zahl der durch den genannten Umstand gegebenen unabhängig Veränderlichen ist. *W. O.*

---

71. Die Geschwindigkeit der Harnstoffbildung in wässerigem Alkohol von Walker und S. A. Kay (Journ. Chem. Soc. 1897, 489—508). In einer früheren Arbeit (**19**, 172) war nachgewiesen worden, dass die Harnstoffbildung infolge der Wechselwirkung der Ammonium- und der Cyanationen erfolgt: $NH_4^{\cdot} + CNO' = CO(NH_2)_2$. Nennt man p den Dissociationskoëffizienten, so ist, wenn A die Gesamtkonzentration des Ammoniumcyanats und B die des Harnstoffs ist, die Konzentration der beiden Ionen $p(A-x)$ und die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{dt} = kp^2(A-x)^2 - k'(B+x).$$

Beim Gleichgewichtspunkt sei $x=\xi$ und $p=\pi$; dann gilt

$$k\pi^2(A-\xi)^2 = k'(B+\xi),$$

und das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten ist

$$\frac{k'}{k} = \frac{\pi^2(A-\xi^2)}{B+\xi} = \pi^2 \mathrm{K},$$

oder

$$k' = \pi^2 K k,$$

wo K eine neue Konstante ist. Wird k' in die erste Gleichung gesetzt, so folgt

$$\frac{dx}{dt} = k\left\{p^2(A-x)^2 - \pi^2 K(B+x)\right\} \qquad (1)$$

und integriert $$k = \frac{1{\cdot}15}{p^2 t\sqrt{a^2 - b}} \log \frac{b - x(a - \sqrt{a^2 - b})}{b - x(a + \sqrt{a^2 - b})}, \tag{2}$$

wo $$a = \frac{1}{2}\left(2A + \frac{\pi^2}{p_2}K\right) \text{ und } b = A^2 - \frac{\pi^2}{p^2}KB.$$

Hierbei ist angenommen, dass p konstant ist, was nicht allgemein zutrifft; die Gleichung wird daher nur über solche Gebiete gelten, für die p unveränderlich gesetzt werden kann.

Für die Harnstoffbildung kann (21, 165) das zweite Glied der Geschwindigkeitsgleichung vernachlässigt werden, wenn man für A die umwandelbare Menge E einführt. Wir haben dann $$\frac{dx}{dt} = k_1 p^2 (E - x)^2 \tag{3}$$

und $$k_1 = \frac{1}{p^2 t E} \cdot \frac{x}{E - x} \tag{4}$$

Zwischen der neuen Konstante k_1 und der alten ergiebt sich aus (1) und (3) die Beziehung $$k = \frac{k_1 (E - x)^2}{(A - x)^2 - \frac{\pi^2}{p^2} K(B + x)}, \tag{5}$$

welche natürlich auch nur angenähert gilt.

Die Versuchsmethode beruhte auf der gleichzeitigen Anwendung des analytischen und des elektrischen Verfahrens. Es wurden drei oder vier Punkte der Reaktionskurve analytisch festgelegt und gleichzeitig die Leitfähigkeit bestimmt, während für eine viel grössere Anzahl von Punkten die Leitfähigkeit allein gemessen wurde. Durch Interpolation konnte aus den letzteren Werten die Zusammensetzung ermittelt werden.

Die Dissociationsbeträge konnten wegen der in den Lösungen alsbald eintretenden Vorgänge sowie wegen nicht genügender Reinheit derselben nicht direkt ermittelt werden. Sie wurden gleich denen des Diäthylammoniumchlorids, das zu diesem Zweck studiert worden war (23, 363), angenommen. Für wässerige Lösungen dienten Messungen an Kaliumcyanat.

Die Versuche ergaben eine gute Gültigkeit der Formel (4). Die Konstanten $k_1 p^2$ nahmen mit der Verdünnung wegen Vergrösserung von p zu, die nach (5) berechneten Konstanten k schwankten um einen Mittelwert. Die nachstehende Tabelle zeigt den Einfluss des Alkohols auf die Geschwindigkeit.

Volumprozent Alkohol	k	$k_1 p^2$
0	0·00595	0·00434
10	0·00774	0·00550
30	0·0129	0·00918
49	0·0295	0·0184
72	0·093	0·0428
90	0·575	0·131

Wie man sieht, hat der Alkohol einen sehr bedeutenden beschleunigenden Einfluss auf die Harnstoffbildung; von 0 bis 90 % geht die Konstante auf den hundertfachen Wert.

Auch andere Stoffe wirken beschleunigend. Lösungen mit 10 Volumprozent ergaben:

	k	Prozentische Beschleunigung
Reines Wasser	0·00595	—
Glycerin	0·00763	28·2
Äthylalkohol	0·00777	30·6
Zucker	0·00810	36·1
Glykol	0·00819	37·7
Methylalkohol	0·00871	46·4
Aceton	0·00882	48·2

Der Einfluss auf die Dissociation wurde überall als gleich angenommen (Arrhenius, **9**, 487). Ein Zusammenhang mit anderen Eigenschaften ist nicht ersichtlich.

Schliesslich wurde das Gleichgewicht bei 32° und bei 100° zu 3·20 und 6·50% Cyanat festgestellt. Aus der Formel von van't Hoff folgt daraus die Umwandlungswärme der Ammoniumcyanationen in Harnstoff zu 485 K. *W. O.*

---

72. Über die Umwandlungen der Zuckerarten und die Lävulinsäure von Berthelot und André (Ann. chim. phys. (7) **11**, 71—77. 1897). Die Abhandlung enthält Betrachtungen über die verschiedenen Vorgänge, die am Zucker stattfinden, und kalorimetrische Messungen über Lävulinsäure. Letztere sind:

	Konst. Druck	konst. Vol.
Verbrennungswärme der krystallisierten Lävulinsäure	5774 *K*	5771 *K*
Lakton der Lävulinsäure, flüssig	5995 „	5992 „

Hieran wird eine Reihe von Rechnungen geknüpft. *W. O.*

---

73. Theorie der Verbindung der Gase von H. Hélier (Ann. chim. phys. (7) **11**, 78—102. 1897). Der Verf. entwickelt mit Hülfe der „charakteristischen Gleichung" von Massien die Theorie des chemischen Gleichgewichtes für Gase, die naturgemäss nicht verschieden ist von der, welche wir seit Horstmann und Gibbs besitzen. Er findet in seinen Versuchen über die Knallgasbildung (**24**, 162) folgende Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung

Gebildete Wassermenge in Prozenten

beobachtet	berechnet
37·6	42·8
41·0	41·0
69·9	83·0
56·0	66·3
3·7	3·7
7·6	7·8
24·6	24·0
32·0	30·5

Die drei letzten Versuche sind mit Kohlenoxydknallgas angestellt.

Wie man sieht, ist teilweise gute Übereinstimmung vorhanden, teilweise weichen die Werte weit ab. Der Verf. sucht die Abweichungen zu erklären, indessen muss der fundamentale Einwand gemacht werden (auf den bereits Duhem hingewiesen hat), dass es sich bei den Versuchen von Hélier gar nicht um wirk-

liche Gleichgewichtszustände handelt, die sich von beiden Seiten der Reaktion einstellen, denn Wasser zersetzt sich unter den eingehaltenen Bedingungen nicht, unter denen Knallgas teilweise in Wasserdampf übergeht. Ein weiteres experimentelles Studium der von Hélier beobachteten Erscheinungen ist jedenfalls von grossem Interesse. *W. O.*

---

74. **Zur Theorie der Zustandsgleichung der Gase** von G. Jäger (Wien. Akad. Sitzungsber. 105 (2) Okt. 1896, 12. S.). Der Verf. leitet auf Grund kinetischer Hypothesen und unter Vernachlässigung höherer Reihenglieder einen Ausdruck her, welcher entsprechend der Annahme von van der Waals das von der Dichte des Gases herrührende Korrektionsglied umgekehrt proportional dem Quadrat des Volums ergiebt. Auch leitet er unter Voraussetzung des Clausiusschen Satzes von der Konstanz des Verhältnisses zwischen der mittleren inneren Energie zu der der fortschreitenden Bewegung (welche die Konstanz der spezifischen Wärme voraussetzt) eine mit der Relation von Thomson und Joule übereinstimmende Beziehung ab. *W. O.*

---

75. **Der osmotische Druck als Ursache des Stoffaustausches zwischen roten Blutkörperchen und Salzlösungen** von H. Köppe (Archiv f. d. ges. Physiologie 67, 189—206. 1897). Durch die Abweichungen zwischen den Bestimmungen des osmotischen Druckes mit dem Hämatokrit und mit Gefrierpunktserniedrigungen bei einzelnen Salzen, verbunden mit der Bildung der „lackfarbigen“ Blutlösung unter deren Einfluss kommt der Verf. zu der Ansicht, dass die Wand der Blutscheiben für verschiedene Ionen in verschiedenem Masse durchlässig ist, nämlich

durchlässig für $HN_4^{\cdot}$, CO_3'', Cl',
undurchlässig für SO_4'', $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$.

Auf Grund dieser Annahmen (vergl. 6, 71) versucht der Verf. einen merkwürdigen Versuch von Gürber zu erklären, nach welchem reine Blutkörperchen in isosmotischer Kochsalzlösung beim Einleiten von Kohlensäure eine alkalische Flüssigkeit geben, indem er annimmt, dass die aus der Kohlensäure stammenden Wasserstoffionen zusammen mit den Chlorionen in die Blutzellen eindringen. Die Erläuterung, die der Verf. hierzu giebt, erscheint dem Ref. allerdings nicht genügend, um die Erscheinung zu erklären, bevor nachgewiesen wird, warum die Wasserstoffionen in den Blutzellen gespeichert werden.

Der Versuch gelingt auch mit Chlorkalium, dagegen nicht mit Natriumsulfat, für dessen Anion die Zellen nicht durchgängig sind. *W. O.*

---

76. **Eine Revision des Atomgewichts des Magnesiums** von Th. W. Richards und H. G. Parker (Amer. Acad. of Arts and Sc. 32, Nr. 2, 55—73. Dez. 1896). Den Verf. gelang es, neutrales Chlormagnesium durch Erhitzen des Ammoniumdoppelchlorids im Chlorwasserstoffstrom herzustellen und es ohne Wasseranziehung zu wägen. Es wurde mit Silber analysiert, wobei als Ausgangszahlen dienten:

$$O = 16{\cdot}000,\quad Cl = 35{\cdot}456,\quad Ag = 107{\cdot}930.$$

Es wurden vier Versuchsreihen durchgeführt, von denen eine verworfen wurde. In einer Reihe wurde das Verhältnis zwischen Chlormagnesium und Chlorsilber, in den anderen das zwischen Chlormagnesium und Silber bestimmt. Die mittleren Ergebnisse waren:



Aus $2 AgCl : MgCl_2$ (I) $Mg = 24{\cdot}369$
$2 Ag : MgCl_2$ (III) $Mg = 24{\cdot}365$
$2 Ag : MgCl_2$ (IV) $Mg = 24{\cdot}362$.

Der Mittelwert ist 24·365 und stimmt ausgezeichnet mit dem von Marignac, 24·37.

Hoffentlich ist diese neue Bestimmung ein Anlass, endlich den weit verbreiteten, um $1^1/_2$ % falschen Wert $Mg = 24{\cdot}00$ aufzugeben! *W. O.*

---

77. **Die Wirkung grosser Stromstärke auf die Leitfähigkeit der Elektrolyte** von Th. W. Richards und Trowbridge (Amer. Journ. Sc. 3, 391—893. 1897). Mittels der früher (24, 189) geschilderten Methode der oscillatorischen Entladungen überzeugten sich die Verfasser, dass eine Kupfersulfatlösung zwischen Kupferelektroden nahe denselben Widerstand ergab, wie nach der Methode von Kohlrausch. Das Ergebnis war unabhängig von Unreinheit der Platten und Polarisation, welche unter den vorhandenen Umständen (Widerstand 4 Ω) einen grossen Einfluss auf die Messung nach Kohlrausch hatten. *W. O.*

---

78. **Beobachtungen über die Eigenschaften hochgereinigter Stoffe** von W. A. Shenstone (Journ. Chem. Soc. 1897, 471—488). Wenn Sauerstoff getrocknet wird, so lässt er sich viel weniger vollkommen ozonisieren, als feuchter. Dies rührt daher, dass trockenes Ozon sehr viel unbeständiger ist, als feuchtes; während letzteres bei 0° sich in Tagen nicht messbar zersetzt, zerfiel Ozon aus phosphorsäuretrockenem Sauerstoff schnell, $^1/_6$ in einer halben Stunde. Als durch elektrische Heizung des Ozonisators auf 400° während vieler Stunden unter häufigem Auspumpen der Apparat von adsorbierter Feuchtigkeit befreit wurde, war die Zersetzung so schnell, dass überhaupt nur 0·2 % Ozon statt der gewöhnlich erhaltenen 2 % entstanden.

Aus den Versuchen ergiebt sich nicht, und der Verf. scheint sich die Frage nicht gestellt zu haben, ob die Unbeständigkeit an dem Ozon selbst liegt, oder ob die vollkommen getrockneten Wände des Ozonisators eine starke Katalyse, ähnlich wie Platinschwarz, ausgeübt haben.

Ferner wurde untersucht, ob die Einwirkung der Halogene auf Quecksilber von der Gegenwart des Wassers abhängt. Die Methoden, die betreffenden Stoffe rein und trocken zu erhalten, müssen in der Abhandlung nachgesehen werden; das Ergebnis war, dass auch im trockensten Zustande die Bildung der Quecksilberhalogenide eintrat.

Endlich wurde untersucht, ob die von Budde beobachtete abnorme Ausdehnung des Chlors im Sonnenlicht auch bei möglichst reinem Gas eintritt. Letzteres war zu diesem Zweck elektrolytisch im Apparat selbst aus Chlorsilber hergestellt worden, und das geschmolzene Salz diente gleichzeitig als Druckindikator. Es wurde ein sehr geringer Einfluss des Lichtes beobachtet, der so klein war, dass er etwas zweifelhaft blieb. Als dann durch ein Versehen etwas feuchte Luft in den Apparat eintrat, nahm die Lichtempfindlichkeit alsbald sehr stark zu, so dass die „Buddesche Wirkung" aller Wahrscheinlichkeit nach nicht dem reinen Chlor zukommt, sondern einem Gemisch von Chlor mit anderen Gasen, Sauerstoff oder Wasserdampf. *W. O.*

---

79. Studien zur Chemie des Stickstoffs. Enantiomorphe Formen des Äthylpropylpiperidoniumjodids von Clare de Brereton Evans (Journ. Chem. Soc. 1897, 522—526). Aus Äthylpiperidin und Propyljodid entstand dasselbe Jodid, wie aus Propylpiperidin und Äthyljodid; beide stimmten in Löslichkeit, Schmelzpunkt und Krystallform überein. Bei genauerer Untersuchung zeigten sich enantiomorphe Formen; solche traten jedoch bei beiden Präparaten in annähernd gleicher Menge auf, und wenn die Krystalle der einen Art ausgesucht und umkrystallisiert wurden, entstanden wieder beide Formen. Es handelt sich also um einen Fall, wie beim Natriumchlorat und einigen anderen Stoffen, wo die Enantiomorphie ausschliesslich der krystallinischen Form zukommt, und die Lösungen der einen oder anderen Form keinen Einfluss auf das polarisierte Licht haben.

Auch hemimorphe Ätzfiguren wurden erhalten, dagegen konnten bei einem flüchtigen Versuch keine Anzeichen von Poroelektrizität beobachtet werden.

W. O.

---

80. Das Atomgewicht des Kohlenstoffs von A. Scott (Journ. Chem. Soc. 1897, 550—564). Es wird auf einen Fehler hingewiesen, welcher in den Bestimmungen des Atomgewichts des Kohlenstoffs daher enthalten ist, dass das Volum der Kalilauge erheblich bei der Sättigung mit Kohlendioxyd zunimmt. Dumas und Stas haben an diese Korrektion zwar gedacht, haben aber ihren Betrag durch einen bei der Bestimmung begangenen Fehler viel zu gering gefunden. Anstatt 0·15 ccm für 1 g CO beträgt die Volumzunahme nach den Versuchen des Verf. rund 0·56.

Der Verf. hat deshalb die Versuche von Dumas und Stas (die eine Menge Druck- und Rechenfehler enthalten), von Erdmann und Marchand, von Roscoe, von Friedel und van der Plaats neu berechnet, und findet für $O = 16$ $C = 12{\cdot}0008$ statt des unkorrigierten Wertes 12·0048. Der Unterschied gegen die runde Zahl wird also viel kleiner, und tritt in das Gebiet der Versuchsfehler.

Ferner enthält die Abhandlung einige Experimente zur Kritik der Stasschen Methode der Atomgewichtsbestimmung des Kohlenstoffs durch Verbrennen von Kohlenoxyd über Kupferoxyd, welche einen bedeutend höheren Wert gegeben hat. *W. O.*

---

81. Lösung und Pseudolösung. III. Teil: Die elektrische Convektion gewisser gelöster Stoffe von H. Picton und E. Lindner (Journ. Chem. Soc. 1897, 568—573). Wenn kolloïde Lösungen elektrolysiert werden, so zeigt sich eine Anstossung, bezw. Anziehung der Stoffe an den Elektroden, die mit der gewöhnlichen elektrolytischen Leitung nichts zu thun zu haben scheint. Die Verf. teilen eine grosse Tabelle mit, aus der hervorgeht, dass der Strom die Stoffe je nach ihrer Natur bald im einen, bald im anderen Sinne bewegt. Es hängt dies einigermassen von dem chemischen Charakter der Stoffe ab, indem „positive", d. h. basische Stoffe von der positiven, negative von der negativen Elektrode abgestossen werden. Zuweilen dreht sich bei längerer Wirkung der Sinus der Bewegung um.

Die Erscheinung tritt nur in nicht vollkommenen Isolatoren ein. Jod in Schwefelkohlenstoff wird nicht bewegt.

Mischt man Stoffe von entgegengesetzter Bewegungsrichtung, so kann man durch den Strom eine Trennung bewirken. „Ersichtlicher Weise haben wir hier eine bemerkenswerte Mimicry der Ionendissociation."

Über die näheren Vorgänge der Elektrizitätsleitung durch solche kolloïde Lösungen beabsichtigen die Verf. weitere Versuche anzustellen. *W. O.*

---

82. Über die vollständige kalorimetrische Untersuchung eines Salzes von E. Monnet (Thèses Fac. Sc. de Bordeaux 1897. 102 S.).

Es wird mit möglichster Genauigkeit die Lösungs- und Verdünnungswärme sowie die Wärmekapazität des Natriumacetats im Zustande des Hydrats mit $3 H_2O$, wie im wasserfreien Zustande untersucht. Die benutzten, zum Teil neuen Methoden und Apparate werden eingehend beschrieben; die Ergebnisse sind nachstehend verzeichnet.

Ist s das Gewicht des Hydrats in 1 g Wasser und $D_{(h)}$ die Lösungswärme von 1 g Hydrat in $\frac{1}{s}$ g Wasser, so gilt für 13·4°:

$$D_{(h)} = 34{\cdot}63 + \frac{36(s - 0{\cdot}041)}{3.4 + 3{\cdot}5(s - 0{\cdot}041)} \text{ cal.}$$

Sind σ und $D_{(a)}$ die entsprechenden Zahlen für das Anhydrid, so ist

$$D_a = 48{\cdot}27 - \frac{19(\sigma - 0{\cdot}043)}{1{\cdot}165 + 11(\sigma - 0{\cdot}043)} \text{ cal.}$$

Die Hydratationswärme ist 105·736 cal für 1 g anhydrischen Salzes. Die spezifische Wärme des Hydrats ist 0·42356, die Molekularwärme 57·604; für das Anhydrid sind die Zahlen 0·30046 und 24·638.

Die Verdünnungswärme δ für 1 g konzentrierter Lösung in sehr viel Wasser ist

$$\delta = \frac{3{\cdot}87 + s}{19{\cdot}72\, s},$$

wo s der Gehalt an Hydrat in der Lösung ist.

Die spezifische Wärme $S_{(d)}$ der Lösungen zwischen 15° und 100° ist

$$S_{(d)} = 1{\cdot}005 + \frac{0{\cdot}259259\, s}{0{\cdot}641 + s}.$$

Allgemeine Schlüsse sind aus den Zahlen nicht gezogen. Der Verf. gedenkt sie zu benutzen, um die von Kirchhoff aufgestellten Beziehungen zwischen Lösungs-, bezw. Verdünnungswärme und Dampfdruck der Lösungen zu prüfen.

W. O.

---

83. Die Zähigkeit der Gemische mischbarer Flüssigkeiten von Th. E. Thorpe und J. W. Rodger (Journ. Chem. Soc. 1897, 360—375). Es wurden verschiedene Gemische von Tetrachlormethan und Benzol, Jodmethyl und Schwefelkohlenstoff, Äther und Chloroform zwischen 0° und 70°, bez. 40° und 30° untersucht. In den beiden ersten Fällen war die Reibung des Gemisches immer kleiner, als nach der Mischungsregel berechnet; im dritten Falle dagegen, wo bedeutende Kontraktion und Wärmeentwicklung eintritt, war die Reibung für chloroformreiche Gemische grösser, für ätherreiche Gemische kleiner, als nach der Mischungsregel berechnet. Das Verhältnis, bei welchem beide übereinstimmen, hängt von der Temperatur ab, und verschiebt sich bei ansteigender Temperatur nach der Seite der chloroformreicheren Gemische. Ein Fall, dass die Reibung eines Gemisches eine lineare Funktion des Mengenverhältnisses ist, wurde bisher nicht beobachtet.

W. O.



84. Die Erstarrungspunkte von Legierungen, die Zink und ein anderes Metall enthalten von Ch. T. Heycock und F. H. Neville (Journ. Chem. Soc. 1897, 383—422). Wegen aller Einzelheiten muss auf die ausgedehnte Arbeit selbst verwiesen werden; nur die wichtigsten Ergebnisse seien hier angedeutet.

Zink-Kadmium giebt die normalen Erscheinungen zweier in allen Verhältnissen löslicher Metalle, die wahrscheinlich keine Verbindungen miteinander bilden. Der eutektische Punkt E ist 264·5° und die Legierung enthält 25 Molekularprozente Zink.

Ähnlich verhält sich Zink-Aluminium; $E = 380{\cdot}5^{\circ}$ mit 11 Molekularprozenten Aluminium.

Zink-Wismuth geben den typischen Fall der nicht vollständig mischbaren Metalle. Die Sättigung tritt bei 0·65 Molekularprozenten Wismuth ein, worauf das Gemisch heterogen wird, und so bis 63·2 bleibt. Das homogene Gemisch mit mehr Wismuth hat niedrigere Schmelzpunkte, als das heterogene, bis 80 *Bi*, wo sich der eutektische Punkt zeigt.

Zink-Zinn ist dem Falle Zink-Kadmium sehr ähnlich.

Zink-Magnesium zeigt eine auffallend grosse Atom-Erniedrigung.

Nickel giebt bald eine gesättigte Lösung.

Die Schmelzwärme des Zinks folgt aus der Erniedrigungskonstante zu 28·33 cal. für 1 g, was gut mit einer Zahl von Person, 28·13 cal., stimmt. Indessen ist der Wert ziemlich unsicher.

Silber, Gold, Kupfer und vielleicht Platin erhöhen den Schmelzpunkt des Zinks. Die Silberkurve wurde am vollständigsten untersucht; sie ist ziemlich kompliziert. Die physikalischen Eigenschaften der Legierungen gingen mit den Winkeln der Kurve nahezu zusammen, doch verzichten die Verf. auf die Aufstellung von Formeln. Mit den anderen Metallen liegen nur wenig Versuche vor.

W. O.

---

85. Über Messung der Polarisationskapazität von C. M. Gordon (Wied. Ann. 61 1—29. 1897). Über das Prinzip des Verfahrens und die ersten Ergebnisse ist bereits (23, 164) nach anderer Quelle berichtet worden. Die ausführliche vorliegende Abhandlung enthält experimentelle Einzelheiten nach einer Darlegung der Theorie des Verfahrens: Die meisten Versuche wurden mit Quecksilber in Chlorid- und Sulfatlösungen von bekanntem Quecksilbergehalt angestellt; sie ergaben eine annähernde Proportionalität zwischen dem Gehalt an Quecksilber und der Polarisationskapazität, doch mit recht erheblichen Abweichungen. Polarisierte Platinelektroden zeigten sehr mannigfaltige Verhältnisse, über die allgemeines nicht ermittelt wurde. Die theoretischen Ansätze zeigen, dass noch unermittelte Umstände vorhanden sind, die einen massgebenden Einfluss auf die Werte ausüben. Auch ergeben sich Widersprüche mit Bestimmungen derselben Grösse durch Wien (20, 642).

W. O.

---

86. Über korrespondierende Temperaturen bei gleichen Dampfdrucken von J. A. Groshans (Wied. Ann. 61, 142—150. 1897). Indem der Verf. an ein von ihm aufgestelltes Gesetz erinnert, nach welchem die absoluten Siedepunkte zweier Stoffe, von denen einer Wasser ist, bei beliebigem, aber gleichem Druck in einem konstanten Verhältnis stehen, stellt er ferner die Beziehung $TB/A =$ konstant auf. Hier ist T der Siedepunkt bei Atmosphärendruck, A das Molekulargewicht,

und B Atomsumme, d. h. die Gesamtanzahl der in der Molekularformel ausgedrückten Atome. Die Konstante gilt für grössere Körpergruppen, hat aber für verschiedene Gruppen verschiedene Werte und steigt in den homologen Reihen stetig an. Die verschiedenen Konstanten hängen durch die Formel $27{\cdot}801 \sqrt{x}$ zusammen, wo für x die Reihe der ganzen Zahlen einzusetzen ist. Das Produkt von x mit dem Siedepunkt soll eine charakteristische Konstante der verschiedenen Stoffe sein. *W. O.*

---

87. **Über die Kondensation des Wasserdampfes in der Atmosphäre** von G. Melander (Dissert. Helsingfors 1897, 141 S. Französisch). Die sehr ausgedehnte Abhandlung beschäftigt sich wesentlich mit meteorologischen Fragen bezüglich des Vorkommens von Staub in der Atmosphäre, welcher bei Überschreitung des Sättigungspunktes als „Keim" für die Verflüssigung des Wasserdampfes dienen kann. Daneben sind aber auch mancherlei Beobachtungen verzeichnet, welche für den Physikochemiker von Interesse sind, wie z. B. der Nachweis, dass aus Salzlösungen Dampf aufsteigt, welcher nachweisbare Spuren des Salzes enthält. Bei dem grossen Umfange der Arbeit und der Mannigfaltigkeit der behandelten Fragen ist ein Auszug nicht wohl möglich. *W. O.*

---

88. **Die norhemipinsauren Salze und meine Krystallwassertheorie** von Th. Salzer (Ber. **30**, 1101—1104. 1897). Da die Angaben von Freund und Horst (Ber. **27**, 332) über die norhemipinsauren Salze mit der Theorie des Verf. (**19**, 441) im Widerspruch standen, hat dieser selbst einige Versuche mit den Salzen angestellt, aus denen er Folgerungen zieht, die der Theorie günstig sind. *W. O.*

---

89. **Robert Mayer und das Gesetz von der Erhaltung der Kraft** von E. von Lippmann (Zeitschr. f. Naturwiss. **70**, 36 S. 1897). Der Aufsatz enthält eine übersichtliche Darstellung des Gedankengehaltes der Mayerschen Arbeiten und eine Schilderung der Persönlichkeit. Bei der ersteren wird sachgemäss ein grosses Gewicht darauf gelegt, dass Mayer sich den üblichen mechanistischen Hypothesen ganz fern gehalten hat, und die Äquivalenzbeziehung immer ihrem reinen thatsächlichen Inhalt nach aufgefasst hat. Bei der Schilderung der Persönlichkeit und der Schicksale Mayers kommen die vielfach erörterten Prioritätsfragen gleichfalls zu scharfer und wohl wesentlich sachgemässer Darstellung. *W. O.*

---

90. **Die Thätigkeit der physikalisch-technischen Reichsanstalt in der Zeit vom 1. Febr. 1896 bis zum 31. Jan. 1897.** (Zeitschr. f. Instrumentenk. 1897, 140—154 und 172—186). Der Gegenstand der Arbeiten der physikalischen Abtheilung haben folgende Untersuchungen gebildet: Ausdehnung des Wassers, Dilatometeruntersuchungen, Messung tiefer Temperaturen, Kadmiumnormalelemente, Silbervoltameter, Strahlungsprobleme, Rotationsdispersion des Quarzes, Kadmiumlampe. Begonnen wurde eine für die allgemeine Chemie besonders wichtige Arbeit: die Sammlung und Neuberechnung der vorhandenen Messungen über die Leitfähigkeit elektrolytischer Lösungen. Als Grundlage hierzu dient eine Neubestimmung der Leitfähigkeit der Chlorkaliumlösungen, welche als Reduktionsfehler der

bisher gebrauchten Quecksilbereinheit auf reziproke Ohm den Faktor 1·069 (statt 1·063) ergiebt; darin sind auch noch Korrektionen wegen der auf das Wasserstoffthermometer bezogenen Temperatur enthalten.

Der Bericht der zweiten Abteilung lässt ein weiteres Wachsen ihrer Thätigkeit erkennen. Bei weitem den grössten Raum nehmen immer noch die Thermometerkorrekturen ein; die Zahl der geprüften Instrumente betrug im letzten Jahre rund 14000. Daneben fanden viele Untersuchungen an Platin-Rhodium-Thermoelementen statt. Von Interesse sind ferner die Arbeiten bezüglich der optischen Saccharimeter, die allerdings zur Zeit noch kein abschliessendes Ergebnis geliefert haben.

Über einzelne der hier erwähnten Arbeiten ist bereits berichtet worden; andere, die für uns von Interesse sind, werden nach ihrem Abschluss Erörterung finden. Das gewohnte Bild reicher und umsichtiger Thätigkeit wird auch in diesem Jahresbericht nicht vermisst. *W. O.*

---

91. **Über die Herstellung von Aronsschen Bogenlampen mit Amalgamfüllung** von E. Gumlich (Zeitschr. f. Instrumentenk. 1897, 161—165). Als Lichtquelle von bekannter Wellenlänge hat das zwischen Kadmiumelektroden übergehende Bogenlicht grosse Vorzüge, doch war es bisher nicht gelungen, einen dauernden Bogen herzustellen. Durch sorgfältige Vermeidung jeder Spur von Oxyd (mittels Filtrierens im leeren Raume) ist es dem Verf. gelungen, mit Kadmiumamalgam eine Lampe herzustellen, in welcher sich der Lichtbogen praktisch beliebig lange Zeit erhalten lässt. Die Stromstärke betrug 8 Ampère, doch wird sie sich vermindern lassen. Das Licht besteht aus Kadmium- und Quecksilberlinien, deren Länge und ungefähre Intensität in einer Tabelle mitgeteilt sind. *W. O.*

---

92. **Über das Avogadro-Ampèresche Prinzip als Grenzgesetz** von A. Leduc (Compt. rend. **124**, 285—288. 1897). Der Verf. hat früher das fragliche Gesetz in der Gestalt ausgesprochen, dass das Molekularvolum aller Gase in übereinstimmenden Zuständen (im Sinne von van der Waals) gleich ist. Zur Prüfung einer solchen Beziehung fehlen die Daten fast vollständig, indessen entwickelt der Verf. einige Relation zwischen den Abweichungen vom Gasgesetz und der kritischen Temperatur, welche gestattet, die verschiedenen Gase aufeinander zu beziehen, und findet für SO_2, $(CN)_2$, N_2O und CO_2 gute Übereinstimmung. Chlorwasserstoff und Ammoniak bilden Ausnahmen. *W. O.*

---

93. **Über die Ammoniakverbindungen des Chlorsilbers** von R. Jarry (Compt. rend. **124**, 288—291. 1897). Wenn man aus einer Lösung von Chlorsilber in wässerigem Ammoniak bei 0° das Ammoniak herauspumpt, so erreicht man einen konstanten Druck von 26·8 cm, bei dem man grosse Mengen entfernen kann. Dann sinkt der Druck auf 1·7 cm und bleibt wieder konstant. Nach Abzug des Wasserdampfes bleiben die Drucke 26·3 und 1·2 cm, welche den Dissociationsdrucken der Verbindungen $AgCl.3NH_3$ und $2AgCl.3NH_3$ gleich sind. Ob sich dabei feste Substanz neben der Lösung befunden hat, ist leider nicht angegeben.

Die Löslichkeit des Chlorsilbers in Ammoniak bei 0° zeigt, wenn man sie gegen den Ammoniakgehalt aussetzt, eine Kurve mit zwei Knicken, die bei 0·624 NH_3



und 0·40 $AgCl$ in 10 ccm und bei 3·019 NH_3 und 0·72 $AgCl$ liegen. Aus diesen Gehalten berechnet sich, dass neben den Verbindungen $AgCl.3NH_3$ und $2AgCl_3NH_3$ so viel Ammoniak vorhanden ist, um eine der Lösung gleiche Menge Wasser unter dem Drucke zu sättigen, der dem Dissociationsdruck der fraglichen Verbindung gleich ist.

Der Verf. fasst die Erscheinungen so auf, dass es sich im ersten Teile der dreiteiligen Löslichkeitskurve um die Löslichkeit des Chlorsilbers, im zweiten Teile um die der Verbindung $AgCl.3NH_3$ und im dritten um die der Verbindung $2AgCl.3NH_3$ handelt. Auch giebt er an, dass sich aus mässig konzentrierten Lösungen die eine Verbindung, aus konzentrierteren die andere absetzt.

Die Deutungen des Verf. sind unvollständig, da er sich nicht von der Beschaffenheit der festen Phasen unterrichtet hat, mit denen seine Lösungen im Gleichgewicht waren. *W. O.*

---

94. **Über die falschen Gleichgewichte des Selenwasserstoffs von H. Pélabon** (Compt. rend. 124, 360—363. 1897). Zwischen 320° und 720° gilt für die Bildung des Selenwasserstoffs die Gleichung:

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{13170}{T} + 15{\cdot}53 \ln T - 119{\cdot}88,$$

wo p_1 der Teildruck des Wasserstoffs, p_2 der des Selenwasserstoffs ist. Unterhalb 320° spaltet sich diese Gleichgewichtslinie in zwei Zweige, die sich von der (hypothetisch verlängerten) Gleichgewichtslinie um so mehr entfernen, je niedriger die Temperatur ist, entsprechend der Theorie von Duhem (22, 545). Man hat also in diesem Gebiete zwei verschiedene Endzustände, je nachdem man vom Wasserstoff und Selen, oder vom Selenwasserstoff ausgeht, und diese Endzustände sind um so weiter voneinander entfernt, je niedriger man die Temperatur nimmt.

Auch die Frage, ob es sich nicht nur um sehr langsame Reaktionen handelt, ist berührt worden. Es ist das Verhältnis $\frac{p_1}{p_1 + p_2}$ bei 2700 wie folgt gefunden worden.

Nach 192 Stunden	288	480	490
0·171	0·165	0·1605	0·163

Der Verf. scheint überzeugt zu sein, dass er überall wirkliche Endzustände beobachtet hat. Zur Erörterung dieser fundamentalen Frage wäre es wichtig, Geschwindigkeitsmessungen anzustellen, und womöglich einen katalytischen Beschleuniger ausfindig zu machen.

Die beobachteten Grenzwerte sind zwischen 300 und 325°.

		$\frac{p_1}{p_1 + p_2}$		
Temp.	Erhitzungsdauer	Verbindung	Zersetzung	Theoretischer Wert
300°	212	0·124	0·172	0·150
300	322	0·127	0·170	—
315	196	0·164	0·185	0·174
315	320	0·1625	0·1801	—
325	175	0·187	0·193	0·192
325	213	0·1882	0·192	—

Auch diese Zahlen legen den Verdacht nahe, dass der Endzustand noch nicht erreicht war. *W. O.*

---

95. Über die Bedingungen der direkten Verbindung des Schwefels mit dem Wasserstoff von H. Pélabon (Compt. rend. 124, 686—688. 1897). Hautefeuille hat (Compt. rend. 64, 610) gefunden, dass bei 440° sich Schwefel und Wasserstoff teilweise verbinden: ebenso zersetzt sich Schwefelwasserstoff bei dieser Temperatur und es stellt sich ein Gleichgewicht her. Unter 440° kann sich Schwefel und Wasserstoff noch bis 215° verbinden; zwischen 215° und 350° indessen hat der Verf. keine Zersetzung des Schwefelwasserstoffs beobachtet, während die Verbindung vorhanden ist, und eine Grenze aufweist. Die Untersuchung des Falles wird dadurch verwickelter, dass vom flüssigen Schwefel der Schwefelwasserstoff teilweise aufgenommen wird, und zwar in Mengen, die mit der Temperatur steigen (23, 359). Deshalb mussten die Versuche so ausgeführt werden, dass möglichst wenig überschüssiger Schwefel in den Röhren vorhanden war.

Die Grenze wurde bei 220° erst nach einem Monat erreicht, bei 280° nach 140 und bei 350° nach 12 Stunden. Die Schwefelwasserstoffmenge nimmt mit steigender Temperatur zu:

Temperatur	220°	255°	280°	310°	350°
Teildruck	2·10	12·05	33·56	69·12	97·00°/°
Zeit	624	237	162	168	27 Stunden

Schliesslich wird angegeben, dass beim Ersatz des Wasserstoffs durch von Wasserstoff und Stickstoff „die nach einer bestimmten Zeit gebildete maximale Menge“ des Schwefelwasserstoffs geringer ist, als bei Anwendung reinen Wasserstoffs, und zwar um so mehr, je niedriger die Temperatur ist. Da es sich um eine Reaktion ohne Volumänderung handelt, so sollte ein derartiger Einfluss nicht vorhanden sein; dass er sich gezeigt hat, macht es wahrscheinlich, dass ein Gleichgewicht noch nicht erreicht war. *W. O.*

---

96. Über die Verdampfungswärme und das Gesetz von van der Waals von G. Darzens (Compt. rend. 124, 610—612. 1897). Von van der Waals ist die Formel

$$\frac{M\lambda}{T_c} = f\left(\frac{T}{T_c}\right)$$

gegeben worden, wo $M\lambda$ die molekulare Verdampfungswärme, T_c die kritische Temperatur und f eine für alle Stoffe gleiche Funktion ist. Die Formel ist eine Folge des Satzes der übereinstimmenden Zustände und lässt sich einfacher in die Gestalt bringen

$$\frac{M\lambda}{T} = \varphi\left(\frac{T}{T_c}\right),$$

wo φ eine neue allgemeine Funktion ist.

Der Verf. hat $\frac{T}{T_c}$ gegen $\frac{M\lambda}{T}$ für verschiedene Stoffe ausgesetzt und ähnliche Kurven erhalten, welche aber nicht ganz zusammenfielen. Die Kurven fangen konkav gegen $\frac{M\lambda}{T}$ an, haben etwa bei $\frac{T}{T_c} = 0{\cdot}75$ einen Wendepunkt und beim kritischen Punkt eine vertikale Tangente. Die Stoffe bilden Gruppen; zu der ersten gehören Benzol, Chloroform, Tetrachlormethan, Schwefeldioxyd, Stickoxydul, Kohlendioxyd. Auch gehören mehrere Stoffe, deren Konstanten nur für den Siedepunkt bekannt sind, hierzu. Eine zweite Gruppe wird von Wasser, Aceton, Äther, vielen Estern, Fettsäuren, von Cyan und Diäthylamin gebildet. Äthyl- und Propylalkohol bilden eine dritte Gruppe. Schwefelkohlenstoff steht gesondert. Die



Verschiedenheiten können zum Teil auf Versuchsfehlern beruhen. (Zum Teil beruhen sie wohl auf der Komplexität der Flüssigkeiten).

Die Regel von Trouton $\frac{M\lambda}{T}$ = konstant ist eine Folge der obigen Formel, da für den Siedepunkt meist $\frac{T}{T_c}$ = konstant gesetzt werden kann. *W. O.*

---

97. **Über das lösliche Oxydationsferment der „casse“ des Weins** von P. Cazeneuve (Compt. rend. 124, 106—408. 1897). Die mit dem Namen „casse“ bezeichnete Weinkrankheit, die in einer Entfärbung des roten Farbstoffs unter Oxydation besteht, rührt von einem löslichen Oxydationsferment her, welches viele von den Eigenschaften der Laccase (23, 175) besitzt. *W. O.*

---

98. **Über einige Eigenschaften des Ferments der „casse“ des Weins** von P. Cazeneuve (Compt. rend. 124, 781—782. 1897). Gegen die erwähnte Weinkrankheit ist schwefelige Säure ein wirksames Mittel. Es wurde festgestellt, dass dies von einer spezifischen Wirkung der schwefeligen Säure auf das Ferment herrührt, und nicht etwa von ihren reduzierenden Eigenschaften. Andere reduzierende Stoffe, wie Formaldehyd, brachten die zerstörende Wirkung auf das Ferment nicht hervor. *W. O.*

---

99. **Über die Aufnahme des Jods durch Getreide- und Reisstärke** von G. Rouvier (Compt. rend. 124, 565—566. 1897). Der Verf. findet, dass zwischen dem von der Stärke aufgenommenen Jod und dem Jodgehalt der überstehenden Lösung innerhalb gewisser Grenzen ein konstantes Teilungsverhältnis besteht (vgl. Küster, 16, 187). *W. O.*

---

100. **Neues Verfahren zur Herstellung durchsichtiger Krystalle** von Ch. de Watteville (Compt. rend. 124, 400. 1897). Man bindet einen recht kleinen Krystall mit einer einfachen Schleife in ein Haar, belastet dies unten mit einem kleinen Gewicht, hängt es an eine senkrechte Achse, welche einen bis zwei Umläufe in der Sekunde macht, und senkt den Krystall in eine schwach übersättigte Lösung. Nach Angabe des Verf. erhält man so Krystalle, die an Glanz geschliffenen Edelsteinen gleichen. Es entwickeln sich vorwiegend die Flächen der Hauptform. Namentlich mit Alaunen, Kupfervitriol und Natriumchlorat hat der Verf. gute Krystalle erhalten.

Dass regelmässige Bewegung die Bildung schöner Krystalle befördert, ist in Deutschland lange bekannt. Für die Krystallzüchtung ist das Verfahren, wenn ich nicht irre, von Wulff angegeben worden; auch wird es technisch in den Zuckerfabriken benutzt. *W. O.*

Berichtigung.

Im Referat 34, Seite 180, ist versäumt worden, den Namen des Verfassers, H. Wehrlin, zu nennen.

Untersuchungen über die Kompressibilität der Salzlösungen.

Von

H. Gilbault[1]),

Mitglied der Universität, Prof. der Physik am Lyceum in Toulouse.

(Mit 15 Figuren im Text.)

I.

Seit langer Zeit haben die Physiker die Natur der Lösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit aufzuklären versucht. Anfänglich waren diese Untersuchungen mindestens ebenso theoretisch wie experimentell. Man bildete Hypothesen; man nahm z. B. an, dass die Molekeln des Gelösten sich zwischen denen des Lösungsmittels verteilen, oder dass der feste Körper sich mit einem Teil des Lösungsmittels verbindet, um ein Hydrat zu bilden, das sich mit dem Rest des Lösungsmittels mischt. Diese Hypothesen führten naturgemäss zu verschiedenen Schlüssen; man muss sie daher zurückstellen, bis eine genauere Kenntnis der Lösungen entwickelt worden ist, bis zahlreiche Untersuchungen, die von verschiedenen Gesichtspunkten aus durchgeführt worden sind, es gestatten, die Frage zu begrenzen und sich ihr mehr und mehr zu nähern. Diese Annäherungsarbeiten sind bereits im besten Gange, was natürlich erscheint, wenn man sieht, dass sie von Männern geführt werden, wie de Coppet, Guldberg, Kohlrausch, Bouty, Raoult u. a.

Nun bin ich bei Gelegenheit einer Untersuchung über den Einfluss des Druckes auf die elektromotorische Kraft der Ketten[2]) auf die Frage geführt worden, ob es nicht erforderlich ist, die Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten, die zum Aufbau der untersuchten Ketten dienen, in Betracht zu ziehen. Ich mass deshalb die Kompressibilität einiger Lösungen; und da ich in den erhaltenen Ergebnissen ein Gesetz zu finden glaubte, habe ich diese Messungen weiter geführt, in der Hoffnung, einen weiteren Baustein für die Kenntnis der Lösungen beizu-

[1]) Vom Verf. aus den Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse eingesandt.

[2]) Ann. Fac. Sc. de Toulouse (1891).



bringen; und die erhaltenen, rein auf Experimenten beruhenden Ergebnisse sollen nachstehend dargelegt werden.

II.

Die ersten Untersuchungen über die Kompressibilität der Flüssigkeiten rühren aus dem Ende des achtzehnten Jahrhunderts her[1]). Die Versuche von Baco, Canton und anderen Physikern jener Zeit hatten ausschliesslich den Zweck, das Wasser zu untersuchen und dessen mittleren Kompressibilitätskoëffizienten $-(V-V')/V(p-p')$ zu ermitteln; hierbei ist V das Volum unter dem Anfangsdrucke p, V' das Volum unter dem Drucke p'. Erst in unserem Jahrhundert ist die Messung der Kompressibilität auf andere Flüssigkeiten und auf Salzlösungen ausgedehnt worden.

Aimé führte im Jahre 1843[2]) einige Versuche mit einem Ausflusspiezometer aus, wobei er die natürlichen Drucke benutzte, die in grossen Meerestiefen bestehen. „Ich habe versucht, mich der natürlichen Kompressionsmaschine des Meeres zu bedienen, welche gestattet, den auf die versenkten Körper ausgeübten Druck zu messen, und die Grenzen der Versuche sehr weit auszudehnen.“ Bei seinen Versuchen berücksichtigte Aimé die Zusammendrückung des Gefässes seines Piezometers, indem er mit Poisson annahm, dass der kubische Kompressibilitätskoëffizient des Gefässes gleich $K = 3a/2$ sei, wobei a der Verlängerungskoëffizient eines Stabes aus demselben Stoffe ist, der im Sinne seiner Länge gereckt wird. Aus seinen Versuchen, die bis 200 Atm. gingen, schloss er, wie schon Colladon und Sturm[3]) für Wasser geschlossen hatten:

dass die mittleren Kompressibilitätskoëffizienten vom Drucke unabhängig sind, und ausserdem

dass die Kompressibilität der Salzlösungen immer kleiner ist, als die des Wassers.

Die älteren Versuche lassen eine gewisse Unsicherheit bezüglich des Werthes des Koëffizienten K bestehen, der durch einen indirekten Versuch bestimmt wird. Da sie ausserdem wenig zahlreich waren, unternahm Regnault[4]), sie zu wiederholen. Der benutzte Apparat war ein Piezometer von geometrisch genau bekannter Gestalt: entweder eine

[1]) Auch die Zusammendrückbarkeit der homogenen Flüssigkeiten sind für uns von Interesse, da sie als Lösungen vom Gehalt Null in den Bereich der Untersuchung fallen.

[2]) Ann. chim. phys. (3) 8, 257 (1843).

[3]) Ann. chim. phys. (2) 36, 113 und 225 (1827).

[4]) Mém. Ac. Sc. 21, 429 (1847).

metallene Kugel von bekanntem inneren und äusseren Durchmesser, oder ein Cylinder mit halbkugelförmiger Endigung. In beiden Fällen lief das Piezometer in eine gut kalibrierte Glaskapillare aus. Ausserdem war der Apparat so eingerichtet, dass man auf das Piezometer 1. einen äusseren Druck, 2. einen inneren und äusseren Druck, 3. einen inneren Druck allein ausüben konnte. Auf diese Weise wurden drei scheinbare Kompressibilitäten ermittelt, die mit Hilfe der entsprechenden Formeln den wahren Kompressibilitätskoëffizienten der Flüssigkeit berechnen liessen.

Mit diesem Apparate untersuchte Regnault besonders das Wasser, aber innerhalb sehr geringer Druckgrenzen, und es ist nicht erstaunlich, dass er trotz der Genauigkeit seines Verfahrens und seiner experimentellen Geschicklichkeit ebenso wie seine Vorgänger die Kompressibilität unabhängig vom Druck fand. Mit dem gleichen Apparat und nach der gleichen Methode hat Grassi[1]) die Kompressibilität einer gewissen Anzahl Flüssigkeiten und wässeriger Salzlösungen bei verschiedenen Temperaturen und bei verschiedenen Drucken bestimmt. Aus den Versuchen ergab sich wie bei Aimé, dass Salzlösungen weniger zusammendrückbar sind als Wasser; ausserdem

dass die mittlere Kompressibilität der Salzlösungen um so kleiner ist, je grösser der Salzgehalt wird.

Im Jahre 1869 haben Jamin, Amaury und Descamps[2]) versucht, die Gestaltsänderung des die Flüssigkeit enthaltenden Gefässes unmittelbar zu messen, um die fragliche Grösse experimentell und nicht erst durch eine lange Rechnung zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurde ein empfindliches und genaues Piezometer in ein geschlossenes Gefäss gesetzt, das vollständig mit Wasser gefüllt war und in eine sich nach aussen öffnende „Korrektionsröhre“ auslief. Übt man einen bestimmten Druck auf das Innere des Piezometers aus, so senkt sich der Stand der Flüssigkeit in der Röhre, und hieraus ergiebt sich unmittelbar die scheinbare Kompressibilität der Flüssigkeit. Gleichzeitig steigt das Wasser des äusseren Gefässes im „Korrektionsrohre“ infolge der Volumvergrösserung des Piezometers. Hieraus ergiebt sich die Vergrösserung von dessen äusserem Volum, welche von der Zunahme des Innenraumes nicht merklich verschieden ist. Die wirkliche Kompressibilität ergiebt sich als der Unterschied zwischen der scheinbaren und der Volumzunahme des Piezometers.

---

[1]) Ann. chim. phys. (3) 31, 437 (1851).

[2]) Compt. rend. 68, 1564 (1869).

Die genannten Experimentatoren stellten ihre Versuche zwischen sehr geringen Drucken bis zu solchen von 10 Atm. an, und die von ihnen erhaltenen Ergebnisse stimmen mit denen von Regnault wesentlich überein.

Drei Jahre nach der Veröffentlichung dieser Arbeit nahm Cailletet[1]) die Versuche wieder auf, indem er sie besonders nach der Seite der grossen Drucke ausdehnte. Der benutzte Apparat bestand aus einem mit der fraglichen Flüssigkeit gefüllten Piezometer, dessen nach unten gerichtete Röhre in Quecksilber tauchte. Das Piezometer war in einen Mantel von Stahl eingeschlossen, der ihm zu seinen Arbeiten über die Kompressibilität der Gase gedient hatte, und wurde innerlich und äusserlich einem starken Drucke ausgesetzt, der durch ein Manometer nach Desgoffe gemessen wurde. Bei der Druckzunahme trat das Quecksilber in die Kapillare des Piezometers ein, die vorher innen vergoldet war, und löste das Gold so weit auf, als es vorgedrungen war. Dadurch blieb eine Marke nach, welche nach dem Auseinandernehmen des Apparates die Zusammendrückung der Flüssigkeit bestimmen liess. Auf diese Weise erhielt Cailletet die scheinbaren Kompressibilitäten; indem er aber die kubische Kompressibilität des Glases hinzufügte, wie sie sich aus den Versuchen von Regnault ergab, konnte er die wahre Kompressibilität berechnen. Obwohl er bis 700 Atm. gegangen war, sind seine Resultate doch zu wenig zahlreich, als dass man bestimmte Schlüsse aus ihnen ziehen könnte. Trotzdem blieb Cailletet bei der Annahme, dass der Kompressionskoëffizient unabhängig vom Drucke sei.

In einer ausgedehnten, 1886 veröffentlichten Arbeit[2]) haben Röntgen und Schneider die Frage nach der Veränderlichkeit des Koëffizienten mit dem Drucke ganz ausser Betracht gelassen. Um eine Beziehung zwischen der Oberflächenspannung und der durch gleiche Druckänderungen bewirkten Volumänderung ihrer Flüssigkeiten zu ermitteln, haben sie zwei auf gleiche Weise komprimierte Piezometer benutzt, von denen das eine Wasser, das andere eine Salzlösung enthielt; jeder Versuch ergab unmittelbar das Verhältnis der scheinbaren Kompressibilitäten der beiden Flüssigkeiten. Hierbei sind Röntgen und Schneider zu dem folgenden Ergebnis gelangt, das allein für uns wichtig ist:

Wenn die Konzentration zunimmt, so nimmt der mittlere Kompressionskoëffizient der Salzlösungen nicht linear ab, sondern beide Grössen sind miteinander durch eine hyperbolische Beziehung verbunden.

---

[1]) Compt. rend. 75, 77 (1872).
[2]) Wied. Ann. 29, 165 (1886).



Die Versuche bestätigen die von Aimé und Regnault und stellen endgültig die Abnahme der Kompressibilität mit der Zunahme der Konzentration fest.

Ein Jahr nach der Veröffentlichung von Röntgen und Schneider erschien eine von Schumann[1]), der nach dem Verfahren von Regnault die Kompressibilität der verdünnten Lösungen von Metallchloriden untersuchte, und folgendes Ergebnis aussprechen zu können glaubte:

Für dieselbe Konzentration ist der Unterschied zwischen der Kompressibilität einer Salzlösung und des reinen Wassers umgekehrt proportional dem Molekulargewicht des enthaltenen Salzes. Indessen hat Schumann bei einigen Versuchen gefunden, dass der Kompressionskoëffizient sich nicht regelmässig mit der Konzentration der Lösungen ändert. Dies ergiebt einen gewissen Widerspruch gegen das oben ausgesprochene Gesetz, welches nicht nur eine regelmässige Abnahme der Kompressibilität mit steigender Konzentration voraussetzt, sondern auch dass diese bei den verschiedenen Lösungen nach dem gleichen Gesetz erfolgt.

Schliesslich gelangen wir zu der letzten und unzweifelhaft wichtigsten Arbeit über die Kompressibilität der Flüssigkeiten. Im Jahre 1893 hat Amagat[2]) eine meisterhafte Abhandlung veröffentlicht, die Frucht langjähriger Arbeiten. Amagat hat nach zwei Methoden gearbeitet:

1. Nach der Methode der elektrischen Kontakte, die auf niedrigere Temperaturen beschränkt ist. Ein Piezometer aus Glas, das oben verschlossen, unten offen ist, besitzt in seiner Röhre eine Anzahl senkrecht zur Achse eingeschmolzener Platindrähte, die in das Innere reichen. Das Piezometer steht mit seinem unteren Ende in Quecksilber und befindet sich innerhalb eines stählernen Gefässes, in welchem Wasser zusammengedrückt wird; dadurch erfährt es denselben Druck innen und aussen. Unter dem Einflusse des Druckes steigt das Quecksilber in der Röhre der Piezometers und schliesst bei der Berührung mit einem der Platindrähte einen Strom, durch den ein Galvanometer abgelenkt wird. Das stählerne Kompressionsgefäss ist von einem messingenen Mantel umgeben, den man mit Eis oder heissem Wasser füllen kann.

2. Nach der optischen Methode hat Amagat innerhalb weiterer Temperaturunterschiede arbeiten können, denn er hat Versuche zwischen 0° und 200° mit Drucken bis zu 2000 Atm. angestellt. Für diese Versuche war auf das Kompressionsgefäss ein stählerner, sehr widerstands-

---

[1]) Wied. Ann. 31, 14 (1887).

[2]) Ann. chim. phys. (6) 29, 68 und 505 (1893).

fähiger Cylinder aufgesetzt, der mit zwei Fenstern zur Beobachtung des innen befindlichen Piezometers versehen war. Das Piezometer besteht aus Glas, taucht mit dem unteren offenen Ende in Quecksilber und trägt eine Anzahl von Strichen; es ist an einer Stahlstange befestigt, die in eine Stopfbüchse verschiebbar angeordnet ist, so dass man mit Hilfe einer Schraube, die durch eine am Apparat angebrachte feste Mutter geht, das Piezometer verschieben und jeden Strich einzeln zwischen die Fenster bringen kann; dann erhöht man den Druck, bis man das Quecksilber am Strich erscheinen sieht. Der Stahlcylinder, der die Röhre aufnimmt, ist von einem Mantel umgeben, durch den man Dämpfe von der gewünschten Temperatur leiten kann.

Die Methoden sind keinem Einwande ausgesetzt, und die Übereinstimmung der Ergebnisse sind ein Beweis für die Sorgfalt, mit der sie ausgeführt worden sind. Mit Hilfe dieser Daten hat Amagat die wahre Kompressibilität, bezogen auf die Volumeinheit, $-\frac{1}{V}\cdot\frac{dV}{dp}$, berechnen können. Für alle Flüssigkeiten änderte sich dieser Koëffizient in demselben Sinne wie die Temperatur, und im entgegengesetzten Sinne, wie der Druck.

Aus der Gesamtheit dieser Geschichte ergiebt sich, dass ausser den vorstehenden Gesetzen nur noch das, dass die Kompressibilität der Salzlösungen mit zunehmendem Salzgehalt abnimmt, die einzigen sicheren Thatsachen ausmachen, die man in unserem Gebiete besitzt.

Ich habe mir die Aufgabe gestellt, auf genauere Weise diese Veränderlichkeit mit der Temperatur, der Konzentration und dem Drucke kennen zu lernen und sie mit den von mir bestimmten kritischen Konstanten in Zusammenhang zu bringen. Ich habe nacheinander untersucht: den Einfluss der Temperatur, des Druckes, der Konzentration und der Natur des gelösten Stoffes wie des Lösungsmittels.

Zunächst glaube ich die verschiedenen Koëffizienten definieren zu müssen, deren ich mich bedient habe. Ich bezeichne

1. als mittleren Kompressionskoëffizienten c zwischen den Drucken p und p_1 die Volumänderung einer Flüssigkeitsmenge, die bei 0° und unter Atmosphärendruck das Volum Eins hat, bezogen auf die Druckänderung Eins

$$c = \frac{1}{V_0}\cdot\frac{V - V_1}{p - p_1};$$

2. als wahren Kompressionskoëffizienten γ bei einem bestimmten Druck den Grenzwert, dem sich der mittlere Kompressionskoëffizient zwischen den Drucken p und p_1 annähert, wenn p_1 sich p nähert, oder mit anderen Worten die Ableitung von V nach p mit umgekehrtem

Zeichen
$$\gamma = -\frac{1}{V_0} \cdot \frac{dV}{dp}.$$

Im Falle der Flüssigkeiten, deren Molekulargewicht von der Temperatur unabhängig ist, misst der Koëffizient die Kompressibilität eines Volums, das immer dieselbe Zahl von Molekeln enthält, was vom theoretischen Gesichtspunkte eine Vorbedingung für die Einfachheit der Resultate ist. Im Falle der Stoffe, deren Molekulargewicht sich mit der Temperatur ändert, behält der Koëffizient nicht mehr für jede einzelne Flüssigkeit die einfache Bedeutung; eine solche bleibt aber bestehen, wenn man Lösungen nebst dem Lösungsmittel betrachtet, da deren molekulare Änderungen die gleichen sein werden. Nun habe ich mich ausschliesslich mit solchen Fällen beschäftigt; die vorstehenden Definitionen sind demnach wegen ihrer Einfachheit die notwendig gegebenen.

3. Als molekularen Kompressionskoëffizienten μ bezeichne ich die Änderung, welche ein Volum erfährt, das 5·55 Mol des Stoffes enthält, bezogen auf die Einheit des Druckes. Weiter unten werde ich diese Definition erläutern und ihren Nutzen darlegen.

III. Versuchsmethoden.

Um eine vollständige Kenntnis der Kompressibilität der Flüssigkeiten und Lösungen zu gewinnen, müssen für regelmässige Zunahmen des Druckes die Volumänderungen für alle Temperaturen bestimmt werden zwischen dem Punkte, wo die Flüssigkeit den festen Zustand verlässt bis zum kritischen Punkte.

In der Nähe des Erstarrungspunktes können nur Wasser und wässerige Lösungen untersucht werden, da für Alkohol und Äther diese Temperaturen zu niedrig sind, als dass man sie mit einiger Sicherheit konstant erhalten könnte. Gerade beim Wasser und seinen Lösungen ist es aber nicht möglich, die Messungen bis in die Nähe der kritischen Temperatur zu treiben, wegen der Zerstörung, welche es unter diesen Umständen auf die Glasteile des Apparates ausübt, die doch unentbehrlich sind.

So habe ich mit Wasser und seinen Lösungen die Untersuchung in der Nähe des Erstarrungspunktes und mit Alkohol, Äther und deren Lösungen in der Nähe der kritischen Temperatur durchgeführt. Diese Versuche setzen so verschiedene Bedingungen voraus, dass zwei verschiedene Methoden sich ergaben, je nachdem die Messungen in der Nähe der Zimmertemperatur oder um 200° zu erfolgen hatten.



Versuchsanordnung für Messungen in der Nähe der Zimmertemperatur.

Bei früherer Gelegenheit habe ich bereits bemerkt, dass ich die vorliegende Arbeit im Zusammenhange mit anderen Untersuchungen begann, bei denen ich mich des Kompressionsapparates von Cailletet bedient hatte. So wurde ich dahin geführt, auch dessen Versuchsanordnung, die ich oben bereits angedeutet habe, zu benutzen. Der einzige Unterschied war, dass ich die Röhre des Piezometers nicht vergoldete; die Goldschicht wurde vielmehr auf einem Platindraht angebracht, den man nach jedem Versuche zur Messung der vom Golde befreiten Länge herausnehmen konnte. Allerdings ergeben die Messungen nur die scheinbare Kompressibilität der Flüssigkeiten; um die wahre zu haben, muss man die kubische Kompressibilität des Glases hinzufügen. Diese, übrigens sehr kleine Konstante ist nach den Versuchen von Regnault 0·00000184.

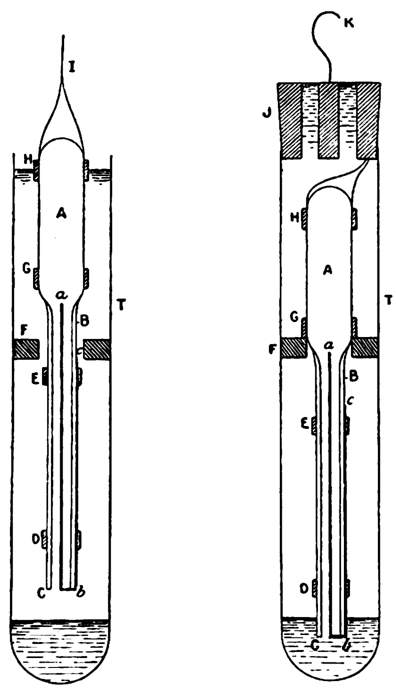


Fig. 1.

Das Verfahren hat den Vorzug, sehr empfindlich zu sein. Man kann nämlich mit sehr grossen Piezometern arbeiten und kann sie um so grösser nehmen, je kleiner die Drucke sind, so dass die eintretenden Volumänderungen immer noch scharf genug ermittelt werden können. Weiter unten wird die Fehlerordnung der Ergebnisse bestimmt werden; zunächst sei die befolgte Versuchsanordnung in ihren Einzelheiten beschrieben.

Piezometer. Ich habe zwei gläserne Piezometer benutzt. Sie hatten beide die gleiche Gestalt und bestanden, wie Figur 1 zeigt, aus einem cylindrischen Gefässe A von 7 cm Länge und verschiedenem Durchmesser. An der unteren Seite befand sich eine angeschmolzene Kapillare von 1 mm lichtem Durchmesser und 14 cm Länge. Die Volumverhältnisse der Gefässe und der Röhren sind durch Auswägen mit Quecksilber ermittelt worden. Ist V das Volum der Länge N der Röhre, bezogen auf das Volum des Gefässes als Einheit, so galt für das erste Piezometer

$$V_1 = N(0{\cdot}0012344 + 0{\cdot}0000009937\,N)$$

und für das andere

$$V_2 = N(0{\cdot}00043372 + 0{\cdot}0000002614\,N).$$

Diese Kalibrierungen sind alle ausgeführt worden, indem man in den Stiel des Piezometers den Platindraht von 0·5 mm Durchmesser brachte, dessen Vergoldung bei jedem Versuche diente. Dieser Draht muss übrigens unbeweglich gemacht und so angebracht sein, dass er nach jeder Entfernung wieder genau in seine frühere Lage gebracht werden konnte. Um dies zu sichern, wurde an der unteren Öffnung des Piezometers eine kleine radiale Einkerbung angebracht, in welche sich der Teil b des Drahtes einlegte. Ferner befanden sich am Stiele zwei Gummiringe D und E, mittels deren der Teil bc des Drahtes an der Wand der Röhre und parallel deren Achse festgehalten wurde.

Herstellung der Lösungen. Ich habe sowohl bei den tiefen, wie bei den hohen Temperaturen mit reinen Flüssigkeiten und mit Lösungen in diesen gearbeitet. Die Flüssigkeiten müssen natürlich rein sein und die Lösungen von genau bekannter Zusammensetzung; auch müssen sie, wie Colladon und Sturm bemerkt haben, von Luft befreit sein.

Ich habe mir völlig reine Flüssigkeiten verschafft; Wasser durch mehrfache Destillation aus einer Platinretorte, Alkohol und Äther waren käufliche Präparate, die von der Industrie jetzt im grossen hergestellt und ganz rein und wasserfrei geliefert werden[1]).

Um den Gehalt der Lösungen genau zu kennen, begann ich damit, eine grössere Menge konzentrierter Lösung synthetisch herzustellen. Dies ist leicht auszuführen: ich wog auf einer guten Wage eine leere Flasche, that dann eine gewisse Menge der Flüssigkeit hinein und bestimmte deren Gewicht. Dann wurde das Salz hinzugefügt, das ich unmittelbar aus dem Vakuum entnahm, in dem ich es bis dahin während einiger Zeit über Schwefelsäure gehalten hatte; die Gewichtszunahme ergab mir das Gewicht p des Salzes. Dann wurde neue Flüssigkeit zugefügt, um eine nahezu gesättigte Lösung zu erhalten. Eine neue Wägung ergab das Gesamtgewicht der Lösung P und damit den Gehalt p/P.

Die Zusammensetzung der Lösungen der Chloride, Sulfate und Nitrate wurde ausserdem durch chemische Analyse bestimmt. Die Resultate waren denen sehr nahe, die sich aus der Zusammensetzung ergeben hatten, und ich nahm das Mittel als den wahren Wert der Konzentration.

[1]) Die chemisch reinen und völlig entwässerten Stoffe sind mir von der Firma St. Girard geliefert worden.



Diese fast gesättigte Lösung diente mir zur Herstellung aller anderen Lösungen. Zu diesem Zwecke brachte ich in eine gewogene Flasche eine kleine Menge der gesättigten Lösung, und aus dem Gewichte derselben ergab sich durch eine sehr einfache Rechnung die Flüssigkeitsmenge, die zuzufügen war, um eine Lösung vom gewünschten Gehalt zu erlangen. Im Falle des Wassers bediente ich mich für diesen Zweck einer graduierten Bürette, welche eine Genauigkeit von mehr als $^1/_{1000}$ ermöglichte; bei Alkohol und Äther fügte ich ungefähr die gewünschte Menge zu, und wog genau nach Verschluss der Flasche.

Um schliesslich die Gegenwart der Luft in den zu untersuchenden Flüssigkeiten auszuschliessen, wurden die Ausgangsflüssigkeiten während genügend langer Zeit ins Vakuum gebracht, bis sich keine Luftblasen mehr entwickelten. Dann wurden diese Flüssigkeiten in gut verstopften Flaschen aufbewahrt und so wenig wie möglich geschüttelt. Auch wurde bei der Herstellung der Lösung Sorge getragen, dass die Flüssigkeiten längs der Wand und nicht auf die Oberfläche der anderen gegossen wurden.

Manometer. Das Versuchspiezometer wurde, wie eben mitgeteilt, in einem stählernen Gefäss untergebracht, in dem es einem Druck von aussen und innen unterworfen wurde, während das untere Ende in Quecksilber tauchte.

Der auf das Piezometer ausgeübte Druck wurde mittels eines Wasserstoffmanometers gemessen. Zu diesem Zwecke war die Kompressionspumpe mittels eines Schraubenhahns mit zwei Kompressionsgefässen verbunden: in dem einen befand sich das beschriebene Piezometer, in dem anderen eine Gaskompressionsvorrichtung. Diese bestand aus einem gläsernen Cylinder, der sich im Innern des Gefässes befand, und aus einem heraustretenden Rohr von 90 cm Länge, das eine Millimeterteilung trug. Eine vorangegangene genaue Ausmessung [1]) ergab den genauen Wert des Volums jedes Teils der Röhre zwischen dem Ende und einem Teilstrich. Bevor die Röhre in den Apparat gesetzt wurde, füllte man sie mit reinem und trocknem Quecksilber an; dann wurde die Spitze, die nur mit Wachs geschlossen war, mit einem Gasentwickler verbunden, der reines und trocknes Wasserstoffgas lieferte. Das verdrängte Quecksilber wurde in einem gewogenen Gefäss gesammelt, woraus sich das Volum des Wasserstoffs ergab, der bei Atmo-

[1]) Diese Röhre war bei Baudin und Tonnelot für den Zweck angefertigt, und die Kaliberkorrektionen sind durch Herrn Mathias nach dem Verfahren des internationalen Mass- und Gewichtsamtes besorgt worden.



sphärendruck und der Temperatur des Raumes das Manometer füllte. Die Röhre wurde am oberen Ende geschlossen, in das Kompressionsgefäss gesetzt, festgemacht und mit einem Wassermantel umgeben; sie konnte mittels eines beweglichen Mikrometer-Mikroskops bis auf 1/20 mm abgelesen werden. Empfing der Apparat einen Druck, so stieg das Quecksilber in die Röhre und aus dem abgelesenen Volum [1]) des Wasserstoffs konnte gemäss den Messungen Amagats [2]) über die Kompressibilität des Wasserstoffs der Druck berechnet werden.

Gang eines Versuches. Ich begann damit, das Piezometer mit der Flüssigkeit [3]) zu füllen, den vorher vergoldeten [4]) Platindraht an seinen Ort zu bringen und das Piezometer, indem ich es an dem Draht I hielt (Fig. 1), in einen teilweise mit Quecksilber gefüllten Cylinder T zu setzen, in welchem sich über dem Quecksilber die im Piezometer enthaltene Flüssigkeit befand. Durch den Stopfen k wurde das Piezometer so gehalten, dass seine Öffnung in die Flüssigkeit und nicht in das Quecksilber tauchte.

Das Ganze wurde in das von Wasser umgebene Kompressionsgefäss gesetzt und einige Zeit sich selbst überlassen, bis es eine bestimmte, an einem Thermometer abgelesene Temperatur angenommen hatte. Durch Erheben des Stopfens wurde dann das Piezometer fallen gelassen; vermöge des Gummiringes G, der sich gegen F legte, kam es dabei immer in die gleiche Stellung. Der Cylinder wurde in das Kompressionsgefäss versenkt, dieses geschlossen und die Kompression ausgeführt. Es wurde kurze Zeit gewartet, damit sich das Temperaturgleichgewicht herstellte; dann brauchte der Apparat nur auseinandergenommen zu werden, um am herausgenommenen Platindraht die Stelle, bis zu der das Quecksilber vorgedrungen war, an der Auflösung des Goldes zu messen. Diese Messung wurde auf einer mit einem Mikroskop versehenen

---

[1]) Dem abgelesenen Volum wurde 1/225000 für jede Atmosphäre Druck hinzugefügt, um die Korrektion für die Volumänderung des Manometerrohrs durch den inneren Druck anzubringen. Diese Zahl beruht auf den Messungen von Regnault (Rel. des exp.) und Tait (Proc. Roy. Soc. Edinb. 1879—1880, 572), die sehr gut übereinstimmen.

[2]) Ann. chim. phys. (5) 22, 367 (1881).

[3]) Die Füllung geschah durch einen ausgezogenen Trichter, dessen Kapillare bis in das Gefäss des aufgerichteten Piezometers reichte.

[4]) Das beste Mittel dazu ist Elektrolyse einer 2%igen Lösung von Chlorgold, wobei man eine Kette aus zwei Callaud-Elementen benutzt, und den Draht nur einige Sekunden im Bade lässt; man erhält so einen dünnen und wenig festhaftenden Überzug, der immer die gleiche Dicke hat und sich im Quecksilber augenblicklich löst.

Teilmaschine ausgeführt; 1/20 mm liessen sich unter den vorhandenen Bedingungen leicht ablesen, und da die zu messende Länge durchschnittlich 20 cm betrug, so wurde die Länge auf 1/2000 bestimmt. Bedeutet N die Zahl der abgelesenen Centimeter und deren Bruchteile, so ergab sich die relative Volumverminderung $(V - V')/V$ durch die Einführung von N in die entsprechenden Formeln (S. 393). Beispielsweise ist im Falle des ersten Piezometers

$$(V - V')/V = N(0.0012344 + 0.000000993\,N).$$

Fehlerrechnung. Die Volumänderungen sind auf mindestens 1/1000 bekannt; die gleiche Grenze gilt für die Messung des Druckes und den Gehalt der Lösungen. Man kann also für die Resultate eine Annäherung von mindestens 1/500 erwarten. Bevor ich indessen zu meinen Messungen überging, hielt ich es für nötig, den maximalen wie auch den mittleren Fehler meiner Versuche direkt zu bestimmen, um über den Grad der Genauigkeit mir Klarheit zu verschaffen.

Es seien hier zehn Versuche angegeben, die mit Wasser an ein und demselben Tage im Piezometer I unter Anwendung von 300 Atmosphären Druck ausgeführt worden sind, wobei vor jedem Versuche das Piezometer getrocknet wurde. Die erste Kolumne enthält die Längengrösse N des vergoldeten Drahtes, die zweite die durch ε bezeichneten Abweichungen vom Mittelwert, die dritte schliesslich die Quadrate dieser Abweichungen.

Tabelle 1.

Versuche mit Wasser bei 20°.

	N	ε		ε^2
	10·26	+ 0·008		+ 0·000064
	10·29	+ 0·038		0·001444
	10·23	— 0·022		0·000484
	10·25	— 0·002		0·000004
	10·24	— 0·012		0·000144
	10·25	— 0·002		0·000004
	10·27	+ 0·012		0·000144
	10·23	— 0·022		0·000484
	10·26	+ 0·008		0·000064
	10·24	— 0·012		0·000144
Gemeins. Mittel	10·252		Mittel	0·000298

Das Mittel aller Fehlerquadrate beträgt 0·000298 cm, die Quadratwurzel dieser Zahl und somit der maximale Fehler 0·001726. Durch Division dieser letzten mit $\sqrt{10}$ erhalten wir den mittleren Fehler der Versuche zu 0·0054 cm, woraus folgt, dass der Mittelwert 10·252

der Drahtlängen N nur um $\pm 0{\cdot}0054$ cm vom thatsächlichen Wert abweicht.

Setzt man den Mittelwert 10·252 cm in die Formel (2) ein, so erhält man für den scheinbaren Kompressionskoëffizienten des Wassers 0·00004253, welche Zahl vom wahren Wert nur um 0·000000025 abweicht, d. h. bis auf die achte Dezimalstelle genau ist.

Die Bedingungen für die oben erwähnten Versuche, die mit ein und derselben Flüssigkeit an ein und demselben Tage ausgeführt worden sind, sind hinsichtlich der Genauigkeit augenscheinlich die günstigsten. Ich habe diese Versuche hauptsächlich deshalb mitgeteilt, um zu zeigen, mit welcher Genauigkeit ich die Kompressibilität des Wassers ermitteln kann. Es ist klar, dass am geeignetsten für die Ermittlung des maximalen Fehlers die Ausführung der Versuche mit zwei zu verschiedenen Zeiten, aber identisch hergestellten Lösungen wäre. Zu diesem Zwecke dienten mir zwei 10 %ige Ferrisulfatlösungen; die eine wurde unmittelbar nach der Herstellung, die andere erst nach einigen Tagen komprimiert; ausserdem sind die beiden Versuche nicht an ein und demselben Tage ausgeführt. In der nachstehenden Tabelle sind die so gewonnenen Resultate angegeben.

Tabelle 2.

Versuche mit 10 % Ferrisulfatlösungen bei 18°.

	N	ε	ε^2
1. Reihe Mittel 9·546	9·55	+ 0·014	0·000196
	9·55	+ 0·014	0·000196
	9·52	— 0·016	0·000256
	9·59	+ 0·054	0·002916
	9·52	— 0·016	0·000256
2. Reihe Mittel 9·526	9·50	— 0·036	0·001296
	9·56	+ 0·014	0·000196
	9·57	+ 0·034	0·001156
	9·51	— 0·026	0·000676
	9·49	— 0·046	0·002116
Gemeins. Mittel	9·536		Mittel 0·000926

Die Quadratwurzel vom Mittelwerte aller Fehlerquadrate beträgt 0·03043. Durch Division dieser Zahl in $\sqrt{10}$ erhalten wir den mittleren Fehler der Resultate zu 0·009623, folglich ist der Mittelwert 9·536 von N bis auf 0·00962 genau. Unter Zugrundelegung dieses Mittelwertes erhalten wir für die Kompressibilität der genannten Ferrisulfatlösung den Wert 0·0000412475, der mit einem Fehler von ungefähr 0·00000005 behaftet, d. h. bis auf die achte Dezimalstelle sicher ist.



Es scheint mir auf diese Weise möglich zu sein, den Kompressionskoëffizienten bis auf die siebente Dezimalstelle genau zu bestimmen, indem das Mittel von zehn Beobachtungen genommen wird. Beschränkt man sich auf einen einzigen Versuch, so beläuft sich der maximale Fehler auf 0·0000003. In den später mitzuteilenden Versuchen sind meistens die Mittelwerte von acht bis zehn Messungen angegeben, die sehr gut miteinander stimmen und deren absoluter Betrag bis auf $^1/_{100}$ sicher genau ist. Am Schlusse dieser Abhandlung sind sämtliche Resultate in ein Koordinatensystem zusammengefasst, worin diejenigen Punkte, die den aus einer einzigen Messung entnommenen Zahlen entsprechen, durch ein Sternchen gekennzeichnet, wenn sie ausserhalb der Kurve, oder durch einen Kreis, wenn sie auf der Kurve gelegen sind.

Versuchsanordnung für Messungen bei hohen Temperaturen.

Da die Kompressibilität bei hohen Temperaturen sehr gross ist, im Vergleich mit der bei Temperaturen, die weit unter der kritischen liegen, wurde mir die Möglichkeit geboten, die Messungen so auszuführen, dass ich die in Frage stehende Flüssigkeit in ein Piezometer von der Form einer einfachen cylindrischen Röhre hineinbrachte. Diese Röhre durfte nicht ganz in das stählerne Kompressionsgefäss des Apparates untergebracht werden, da das Gefäss nicht über 270° erwärmt werden durfte; daher wurde ein Teil der Röhre ausserhalb des Apparates in einem Glycerinbade erwärmt. Das Volum der in Frage stehenden Flüssigkeit wurde mittels einer Quecksilbersäule abgelesen, wodurch der Apparat im allgemeinen dem für die oben erwähnte Versuchsanordnung gebrauchten sehr ähnlich aussieht.

Apparat. Der Apparat besteht aus einer Kompressionspumpe P, die mittels eines stählernen Hahnes V'' mit zwei Kompressionsgefässen B und B'' in Verbindung steht. Das eine B enthält ein Wasserstoffmanometer, das wir oben schon beschrieben haben, das andere B' ein horizontal gelegenes Piezometer, welches dem Manometer ähnlich sieht: beide bestehen aus dünnwandigen cylindrischen Reservoiren aus Glas, die 26 cm lang und 2·5 cm weit sind. In den Glasreservoiren befindet sich je ein dickwandiges Rohr von 90 cm Länge und 1 cm äusserem Durchmesser, während der innere Durchmesser für das Manometerrohr 1·3353 mm und für das Piezometerrohr 0·9489 mm beträgt; beide Rohre sind sehr genau in Millimeter geteilt.

Die Reservoire aus dünnem Glas sind in den Kompressionsgefässen untergebracht, während die widerstandsfähigen Röhren sich ausserhalb derselben befinden, wie das in den Apparaten von Cailletet zur Ver-

flüssigung der Gase stattfindet. Die Länge des zu beobachtenden Teiles der Röhren beträgt mindestens 80 ccm. Ich erinnere nochmals, dass das Rohr T' von einem mit Wasser gefüllten Mantel umgeben war, dessen Temperatur mittels eines Thermometers t' zu beobachten war. Der zu beobachtende Teil der horizontal gelegenen Röhre T befindet sich in einem mit Glycerin gefüllten, verzinnten eisernen Gefässe. Die Ablesung geschah bis auf $^1/_{50}$ mm genau mittels eines Mikrometer-Mikroskops, das einer Stange II' entlang und dem Rohre parallel verschoben werden kann.

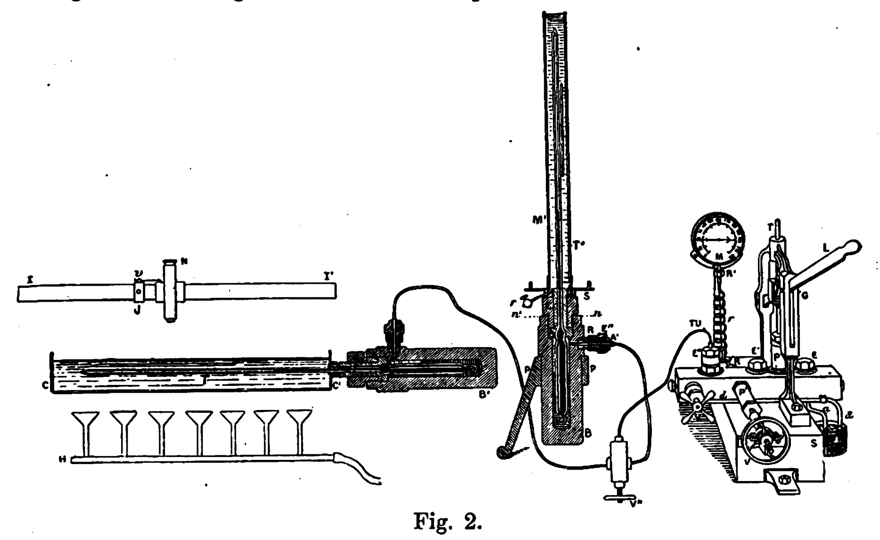


Fig. 2.

Im Inneren des Bades befinden sich zwei den Wänden des Beckens cc' entlang laufende Stangen XY aus verzinntem Eisen; die Stangen sind an ihren Enden mit eisernen Drähten versehen, die ihrerseits auf horizontalen cylindrischen Achsen liegen und mit Gegengewichten belastet sind, so dass die Stangen XY jede beliebige Lage annehmen können. Auf den Achsen befinden sich Glasscheiben, die einen beweglichen Deckel für das Becken bilden.

Dieses Becken wurde mittels einer aus kräftigen Bunsenbrennern bestehenden Lampe und einer gewöhnlichen Lampe erwärmt, und um die Temperatur zu einer gegebenen Zeit im Inneren überall gleich zu haben, mit einem kräftigen Rührer versehen. Der Rührer besteht aus einer kupfernen Scheibe, die perpendikular zur Röhre T und sich selbst parallel verschoben werden kann, was mittels Schnüren bewerkstelligt wird, die einerseits auf den an den XY-Stangen, andererseits ausserhalb derselben befestigten Rädern laufen. Die Temperatur wurde mittels eines in $^1/_{10}$-Grade geteilten Thermometers von Herrn Baudin gemessen.

Das Gefäss B', das Becken cc', die Stange II' samt dem Mikroskop, die die Stangen XY tragenden Eisenfäden, die Rampe H u. s. w. sind in einem Rahmen befestigt, der in der Figur nicht gezeichnet ist.

Herstellung der Lösungen. Es ist klar, dass, je höher die Temperatur des Beckens ist, sie desto schwieriger konstant zu halten ist; da ich aber unternommen habe, die Kompressibilität des Lösungsmittels und der Lösungen bis zur kritischen Temperatur hinauf zu verfolgen, musste ich solche Stoffe wählen, die einerseits niedere kritische Temperaturen besitzen, andererseits aber, um die Konzentration genau zu kennen, nicht sehr flüchtig sind. Am geeignetsten dazu schienen mir gewöhnlicher Äther, Methyl- und Äthylalkohol, die ich auch gewählt habe. Nun sind aber erstens nach dem Gesetze des geradlinigen Durchmessers, das im Jahre 1886 von Cailletet und Mathias[1]) ausgesprochen und von Mathias[2]) auf Grund experimenteller Daten von S. Young[3]), und später von S. Young und Thomas[4]) an der Hand neuerer Experimente ganz ausser Zweifel gesetzt worden ist, zweitens auf Grund der Untersuchung von Guye[5]) über den kritischen Koëffizienten und das Molekulargewicht alle Körper in zwei Gruppen zu teilen: reguläre, deren Moleküle und Molekulargewicht mit wachsender Temperatur keine Änderung erleiden und deren Kurve der spezifischen Volumina geradlinig verläuft, wie z. B. Äther, Schwefeldioxyd, Pentan u. s. w.; irreguläre, deren Moleküle von der Temperatur abhängig sind und deren Kurve der spezifischen Volumina nicht mehr geradlinig ist. Es schien mir deshalb nötig, von beiden Klassen je einen Körper und dessen Lösungen zu untersuchen; ich wählte dazu Äther und Äthylalkohol.

Nun eignet sich aber weder Alkohol noch Äther als Lösungsmittel für Salze; ersterer, weil sich beim Erwärmen variable Mengen von Äthylester bilden, die sogar als Gas entweichen, wenn der Druck nicht hoch genug ist, letzterer, weil er, im Gegensatz zur allgemein verbreiteten Meinung, keine Salze löst[6]).

---

[1]) Journal de Physique (2) 5, 54 (1886).

[2]) Ann. de la Faculté des Sciences de Toulouse 5 (1891).

[3]) Philosoph. Magaz. (1893).

[4]) Journ. of the chem. Soc. 53, 1191 (1893).

[5]) Ann. de Chimie et de Physique 233 (1890).

[6]) Kadmiumjodid, Quecksilberchlorid und Goldchlorid sind in wasserfreiem (über Na destilliertem) Äther fast unlöslich, dagegen löslich in wasserhaltigem Äther. Man kann sich davon leicht überzeugen.

Man bringt z. B. einige Decigramme Quecksilberchlorid in ein Kölbchen mit wasserfreiem Äther hinein, wobei man sogar nach einigen Tagen keine Abnahme

Ich musste mich deshalb auf Lösungen von organischen Substanzen beschränken; dabei wählte ich natürlich solche Stoffe, die bei den höchsten Versuchstemperaturen, für sich genommen, noch fest oder wenn flüssig, nur wenig vom Schmelzpunkte entfernt sind, so dass deren Dampfdruck noch sehr gering ist. Diese Stoffe sind: Resorcin für alkoholische, Benzoësäure und Borneol für ätherische Lösungen. Zur Untersuchung gelangten:

Wasserfreier Äther:

Lösungen	von	22·69	Teilen	Benzoësäure	in	100	Teilen	Äther,
„	„	5·09	„	„	„	„	„	„
„	„	2·54	„	„	„	„	„	„
Lösungen	von	36·72	Teilen	Borneol	in	100	Teilen	Äther,
„	„	9·45	„	„	„	„	„	„
„	„	1·32	„	„	„	„	„	„

Wasserfreier Alkohol:

Lösungen	von	9·59	Teilen	Resorcin	in	100	Teilen	Alkohol,
„	„	2·07	„	„	„	„	„	„
„	„	1·14	„	„	„	„	„	„

Im ganzen also habe ich elf Flüssigkeiten untersucht. Die Lösungen sind wie oben angegeben (Seite 400) hergestellt, ich gehe nicht wieder darauf ein.

Es ist noch ein Umstand übriggeblieben, den ich noch nicht besprochen habe, seiner Wichtigkeit wegen aber nicht übergehen möchte. Ich meine die Unmöglichkeit, wasserfreien Alkohol, resp. Äther in einer nicht ganz trocknen Luft zu erhalten, worauf Hannay[1]) hingewiesen hat, so dass man in deren Nähe weder mit den Händen kommen, noch atmen darf; andererseits bilden sich dabei verschiedene Hydrate, die andere kritische Konstanten haben.

Die Lösungen sind deshalb in trockenen Gefässen hergestellt und aufbewahrt worden, das Zusammengiessen der zur Herstellung der

---

der Salzmenge merken kann; giebt man aber einen Tropfen Wasser hinzu, so verschwindet alles Salz. Die Löslichkeit dieses Salzes ist aber zu gering, um annehmen zu können, dass es sich in der so kleinen Menge des hinzugesetzten Wassers aufgelöst hat; man muss daher den wasserhaltigen Äther als Lösungsmittel ansehen.

Diese Thatsachen erklären die sehr verschiedenen Angaben über die Löslichkeit des Kadmiumjodids, Quecksilberchlorids und Goldchlorids in Äther. Wahrscheinlich enthielt der von verschiedenen Autoren benutzte Äther mehr oder weniger Wasser oder möglicherweise sogar Alkohol, der ebenfalls die Löslichkeit steigert.

[1]) Proceedings of the Roy. Society of London **30**, 478 (1880).

Lösungen dienenden Flüssigkeiten geschah in einem Wageschrank, der mit einem Trockenmittel versehen war, und es wurde dabei Sorge getragen, die Kolben möglichst entfernt und nicht ohne Handschuhe zu halten.

Gang eines Versuches. Die mit dem noch zu beschreibenden Apparate vorgenommenen Versuche zerfallen in zwei Gruppen: 1. Bestimmung des Dampfdruckes für eine Reihe wachsender Temperaturen und Messung der kritischen Konstanten; 2. Untersuchung über die Kompressibilität einer Flüssigkeit bei etwa 80° unterhalb der kritischen Temperatur.

Die Versuche beider Gruppen zeigen eine Reihe Ähnlichkeiten. Ich will zunächst den Gang der Versuche der ersten Gruppe beschreiben, der Gang der zweiten wird dann mit ein paar Worten klar zu machen sein.

1. Zunächst muss in das Piezometerrohr ein wenig Flüssigkeit, resp. Lösung hineingebracht werden, ohne dass sie mit der feuchten Luft in Berührung kommt. Zu diesem Zwecke wurde das Gefäss *B* (Fig. 2) mittels einer Unterlage, die das Rohr *T* trägt, schief gestellt; das Ende dieses Rohres wurde in eine feine Spitze ausgezogen und von einem anderen Rohre *A* (Fig. 3) umgeben, welches die in Frage stehende Flüssigkeit enthält. Daraufhin wurde das Ganze in das Rohr *B* gebracht, welches geschmolzenes Chlorcalcium enthält. Vor dem Versuche befanden sich alle Röhren zum Zwecke des Trocknens in einem mit Chlorcalcium versehenen Rezipienten. Vermittels der Kompressionspumpe *P* lässt man das Quecksilber im Rohre *T* fast ans Ende der Kapillare ansteigen, dann öffnet man den Hahn *V*, wodurch der Druck im Apparate sinkt und die Flüssigkeit in das Rohr hineingesaugt wird. Sobald die Flüssigkeit 5 bis 7 cm in das Rohr gestiegen ist, wird der Hahn geschlossen, die Röhren *B* und *A* schnell entfernt und die Kapillare zugeschmolzen, was leicht geschehen kann, ohne dass Luft oder irgend welche Zersetzungsprodukte hineinströmen können. Alsdann entfernt man die Unterlage, bringt das Rohr *T* in horizontale Lage, und nachdem man das Becken *cc'*, das Glycerin, die Thermometer und Deckgläser in Ordnung gebracht hat, fängt man an zu erwärmen.

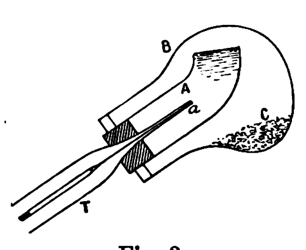


Fig. 3.

Sobald die für den Versuch nötige Temperatur erreicht ist, entfernt man das Gestell mit den grossen Bunsenbrennern, rührt das Glycerin um und reguliert die kleinen Bunsenbrenner so, dass die Temperatur

längere Zeit konstant bleibt und beginnt den Versuch, indem man den Druck so lange wachsen lässt, bis die betreffende Flüssigkeit das Innere des Piezometerrohrs ausgefüllt hat. Aus einer Reihe Volum- und Druckmessungen lässt sich eine Isotherme konstruieren.

Ändert man die Temperatur des Bades allmählich, so bekommt man eine Reihe Isothermen, aus denen sich die kritischen Konstanten und die Maximalspannung für eine Reihe Temperaturen ermitteln lassen.

2. Man füllt auf dieselbe Weise wie früher das Piezometerrohr mit der Flüssigkeit bis etwa zum dritten Teil, schmilzt zu und erwärmt.

Bei irgend einer konstant zu haltenden Temperatur misst man sorgfältig mittels eines Mikrometer-Mikroskops das Volum der Flüssigkeit, indem man den Druck so variieren lässt, dass er immer oberhalb der für die gegebene Temperatur des Dampfdruckes bleibt. Dasselbe Verfahren wiederholt man dann für verschiedene andere Temperaturen.

Fehlerrechnung. Bei den Messungen der Kompressibilität ist der zu beobachtende Teil des Piezometers fast ganz mit Flüssigkeit gefüllt und beträgt somit etwa 80 cm, die 800 Teilstrichen entsprechen; da man die Trennungsfläche der Flüssigkeit mittels des Mikroskops $^1/_{25}$ mm genau bestimmen kann, kann man das Gesamtvolum der in Frage stehenden Flüssigkeit auf $^1/_{20000}$ oder im ungünstigsten Falle auf $^1/_{10000}$ messen. Die Temperatur ist auf $^1/_{10}$, der Druck auf $^1/_{50}$ Atmosphäre genau bekannt, was für die Genauigkeit der Volumablesungen hinreichend ist.

Einfluss des Druckes und der Temperatur auf die Kompressibilität der Lösungen.

Ich habe diese Studien in zwei Teile geteilt, um mich einzeln mit dem Einfluss des Druckes, respektive der Temperatur zu beschäftigen. In jedem von beiden Teilen habe ich mich bemüht, die physikalischen Konstanten, die Invarianten, d. h. diejenigen Grössen, die innerhalb der Versuchsgrenzen konstant bleiben, während alle anderen variieren, zu ermitteln, um ihre gegenseitige Beziehung in eine mathematische Form zu fassen. Es sind Invarianten, die für den gegebenen Fall vollkommen bestimmend sind und die übrigens mir zur Aufstellung empirischer Differentialgleichungen dienten, welche die Resultate meiner Versuche ausdrücken: es sind das die kritischen Konstanten. Es müssen daher den unternommenen Studien die Untersuchungen über die kritischen Konstanten vorausgeschickt werden.



Messung der kritischen Konstanten. Ich habe oben erwähnt, dass ich die kritischen Konstanten nach der Methode von Andrews bestimmt habe, indem ich eine Reihe Isothermen durch Verbindung der gefundenen Punkte konstruierte; man gelangt auf diese Weise zu einer parabolischen Kurve, auf der man den Scheitel aufsucht. Ich will nicht auf die experimentelle Bestimmung der kritischen Daten zurückkommen; ich möchte aber die Richtigkeit der von mir angewandten Methode beweisen und vielleicht einige Definitionen geben, da die zur Untersuchung gelangten Körper während der Verdampfung verschiedene Zusammensetzung besassen; auch müssen die Ausdrücke „Isotherme“ und „kritische Konstante“ in einem allgemeineren Sinne aufgefasst worden.

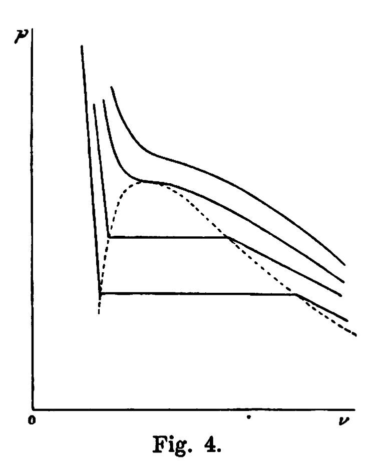


Fig. 4.

Ich glaube, dass die allgemeinste Definition der kritischen Temperatur die ist, dass bei dieser Temperatur keine Verflüssigung zu erzielen ist, wie gross auch der Druck sein mag. In der That, tragen wir nach Chapeyron die Volumina auf die Abscissen und die Drucke auf die Ordinaten auf, so sind die Isothermen irgend einer reinen Flüssigkeit für alle Temperaturen, die unterhalb der so definierten kritischen Temperatur liegen, in einem Teile ihrer Ausdehnung geradlinig und horizontal, was dem gleichzeitigen Vorhandensein von Dampf und Flüssigkeit, d. h. der Möglichkeit der Verflüssigung entspricht. Diese geradlinigen Stücke werden mit steigender Temperatur immer kleiner und verschwinden im Momente, wo keine Verflüssigung mehr möglich ist, d. i. bei der kritischen Temperatur. Die kritische Isotherme in unserem Sinne weist einen Wendepunkt zur horizontalen Achse auf; diesen Punkt nennt man den kritischen Punkt, seine Abscisse, resp. kritisches Volum wird durch φ, die Ordinate, resp. kritischer Druck durch π bezeichnet.

In dieser Definition sind alle anderen enthalten:

1. Die von Andrews, wonach die kritische Temperatur diejenige ist, für welche die Isotherme einen Wendepunkt zur horizontalen Achse besitzt.

2. Bei der kritischen Temperatur sind die Volumina der Flüssigkeit und des Dampfes, resp. u und u', beide gemessen unter dem maximalen

Dampfdrucke, einander gleich; man kann die Gleichung $u = u'$ als Definition und Messmethode für die kritische Temperatur anwenden, was auch durch Cailletet und Mathias[1]) geschah.

3. Bringt man in ein Gefäss von konstantem Volum verschiedene Mengen einer Flüssigkeit und misst den Druck bei immer wachsenden Temperaturen, so erhält man, indem man den Druck als Funktion der Temperatur ausdrückt, eine Kurve, die bis zu einem gewissen Punkte einheitlich verläuft, und von da ab entspricht jeder Flüssigkeitsmenge ein anderes Kurvenstück. Dieser Punkt entspricht der kritischen Temperatur. Durch Aufsuchen dieses Punktes bestimmten Cailletet und Colardeau[2]) die kritische Temperatur des Wassers.

Die Definition, die wir gegeben haben, ist somit so allgemein, dass sie alle anderen Definitionen für reine Flüssigkeiten in sich enthält; deshalb wollen wir zeigen, dass sie auch für Lösungen gültig ist.

Ich behalte die Darstellung von Clapeyron und zeichne Isothermen, welche die Volumina als Funktion des Druckes ausdrücken. Im Falle einer einheitlichen Phase werde ich als spezifisches Volumen u dasjenige der Flüssigkeit bezeichnen, gemessen unter dem Drucke der maximalen Dampfspannung, die der gegebenen Konzentration der Lösung zukommt; als spezifisches Volumen u' dasjenige des Systems[3]), gemessen unter dem Drucke des Dampfes im Moment, wo alles Lösungsmittel verdampft ist. Diese Bezeichnungen sind sehr von den gewöhnlichen verschieden, weil sich hier u und u' auf wesentlich verschiedene Körper beziehen, da sich öfters während der Verdampfung ein Teil des Salzes zersetzt und der Dampf über der Lösung nicht mehr die Zusammensetzung der Lösung besitzt. Die auf Grund dieser Bezeichnungen konstruierten Isothermen für eine (Fig. 5) 5·095 % Lösung von Benzoësäure in Äther besitzen keinen gradlinigen horizontalen Teil; ausserdem ist ersichtlich, dass die Differenz $(u' - u)$ mit wachsender Temperatur immer kleiner wird, bis sie schliesslich den Wert 0 erreicht. Letztere Isotherme nenne ich die kritische Isotherme und verwerte sie zur Ermittelung der kritischen Konstanten.

Die Isothermen in Fig. 5 lassen sich in experimenteller Hinsicht scharf zeichnen. Im Teile AB ist die Kompressibilität eines Gemisches von konstanter Zusammensetzung; vom Punkte B ab, der sich scharf bestimmen lässt, wird die weitere Zeichnung unsicher, weil die Flüssigkeit und der Dampf in ihrer Zusammensetzung immer mehr auseinander

[1]) Journal de Physique (2) 5, 549. [2]) Journal de Physique (2) 11, 333.

[3]) Dies System gehört zu denjenigen, welche W. Gibbs mit dem Namen koëxistierender Phasen belegt hat.

gehen. In der That hat van der Waals gezeigt, dass die Zusammensetzung des Dampfes über einer Flüssigkeit von gegebenem Titer und bei gegebener Temperatur unabhängig von der Masse und dem Volum, dagegen abhängig von der Zusammensetzung der Flüssigkeit ist, d. h. die Zusammensetzung des Dampfes hängt nur von der Temperatur und Zusammensetzung der Flüssigkeit ab.

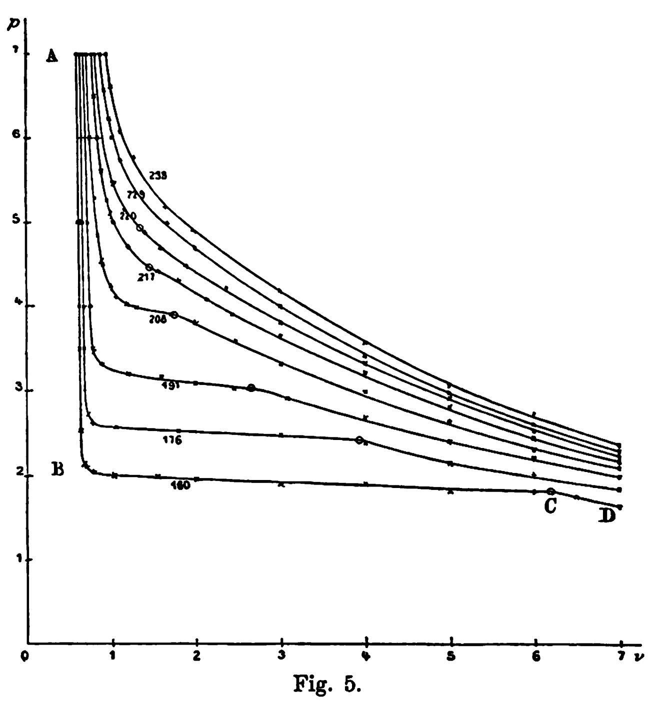


Fig. 5.

Vergrössert man den Dampfraum, indem man die Temperatur konstant hält, so ändert sich die Zusammensetzung der Lösung und folglich auch die des Dampfes; deshalb hat der Punkt *C* nicht dieselbe Bedeutung wie *B*. Die auf verschiedenen Isothermen gelegenen Punkte *C* haben nicht eine und dieselbe Bedeutung, weil sie verschiedenen, übrigens unbekannten Zusammensetzungen entsprechen. Dennoch ist die von uns angewandte Methode richtig, weil das Experiment zeigt, wie in Fig. 5 zu sehen ist, dass der Punkt *C* sich unbegrenzt dem entsprechenden Punkte *B* nähert in dem Masse, als die Temperatur sich der kritischen nähert; auf der kritischen Isotherme selbst fallen die Punkte *C* und *B* zusammen und die Zusammensetzung bleibt konstant und gleich der anfänglichen Zusammensetzung der Flüssigkeit[1]).

[1]) Hannay und Hogarth und später Ramsay haben gezeigt, dass feste



Die gefundenen kritischen Konstanten beziehen sich somit thatsächlich auf das betreffende Gemisch.

Die Kurve 5 (Fig. 5) zeigt gleichfalls, dass die Isothermen der Lösungen mehr als diejenigen der Lösungsmittel den Isothermen für vollkommene Gase nahe kommen; diese Analogie ist in der Nähe der kritischen Temperatur ganz auffallend. Wir haben somit in den Lösungen ein komplexes System, das in der Nähe der kritischen Temperatur den Gasgesetzen gehorcht. Dies hängt wohl damit zusammen, dass die festen Körper oberhalb der kritischen Temperatur des Lösungsmittels den Gaszustand annehmen.

Betrag der kritischen Konstanten. In der folgenden Tab. sind als Beispiel die Zahlenwerte der oben gezeichneten Isothermen mitgeteilt.

Isothermen für die 5·095 %ige Lösung von Benzoësäure in Äther.

Bei 160°		Bei 176°		Bei 191°		Bei 208°	
P	v	P	v	P	v	P	v
70	6·0	70	6·3	70	6·6	70	7·15
50	6·1	50	6·6	50	7·1	60	7·5
35	6·25	35	6·9	35	7·8	52·8	8
25	6·4	27	u = 7·3	34·5	u = 7·9	48·6	8·3
21	u = 7	26	7·8	33	9·1	44·85	u = 9
20·2	7·9	25·6	10·4	32	12	42·5	10
20·1	10·2	25·2	18	31·7	16	41	10·9
20	15·5	24·8	30	31	20	40·3	12·1
19·75	20		u' = 39·6	30·2	24·8	40	13
19·15	30	24·0	40		u' = 26·5	39	17·3
18·9	40	21·5	50	29	31		u' = 17·4
18·2	50	19·8	60	26·8	40	38	20
18	60	18	70	24·1	50	36	24·9
	u' = 62			22	60	33·5	30
17·4	65			19·9	70	29·9	40
16·2	70					26·1	50
						23	60
						21·1	70

Körper in Flüssigkeit aufgelöst, sich, wenn sie oberhalb der kritischen Temperatur des Lösungsmittels erwärmt werden, in gasförmigem Zustande befinden.

So geht Jodkalium in Alkohol gelöst schon bei der kritischen Temperatur des letzteren, d. h. bei 240° in den Dampfzustand über, während es für sich genommen erst bei Rotglut schmilzt.

Diese Thatsachen wurden von Pictet (Compt. rend. 120, 64. 1895) und Villard (Compt. rend. 120, 182. 1895) studiert und bestätigt. Letzterer beobachtete speziell für eine Lösung von Jod in flüssiger Kohlensäure, dass „der gesättigte Dampf bei niederen Temperaturen viel weniger intensiv gefärbt ist, als die Flüssigkeit; der Unterschied verschwindet aber bei der kritischen Temperatur“.



Bei 217°	
P	v
70	7·7
65	8
60	8·4
56·1	9
52·5	9·6
51	$u = 10$
50·1	10·3
47	11·9
	$u' = 14·5$
44·3	15·4
42·9	18·1
41	21·3
39	24·6
36·5	30
32	40
27·8	50
24·2	60
21·6	70

Bei 220°	
P	v
70	7·9
60	9
54·9	$u = 10·3$
51·5	11·6
	$u = 13·6$
48·8	13·8
46·9	15·9
45	18·8
42·1	23·7
38	30
33	40
28·8	50
25	60
22·2	70

Bei 229°	
P	v
70	8·7
65·8	9·1
62·4	9·65
60·1	10·2
57·4	11·1
54	12·9
49·8	16·4
46·7	20
40·1	30
34·1	40
25·5	50
26	60
23	70

Bei 238°	
P	v
70	9·4
66	10
61	11
57·5	12·7
52	16·4
49	19·7
41·6	30
35·6	40
30·7	50
27	60
23·5	70

Ich bestimmte direkt die Werte von u, indem ich den Moment des Auftretens einer kleinen Dampfblase beobachtete. Diese Werte sind in den oben gezeichneten Isothermen durch einen Querstrich auf der Kurve angegeben; die Werte von u' aber konnten nur durch Aufsuchen desjenigen Punktes, wo die Kurve für den Gaszustand und die für den Dampfflüssigkeitszustand zusammenfallen. Diese Werte dienten mir zur Zeichnung einer Kurve (Figur 6), indem ich die Werte u und u' auf die Ordinaten und die entsprechenden Temperaturen auf die Abscissen auftrug; auf der so erhaltenen Kurve kann man die dem Wendepunkt entsprechende Temperatur bestimmen, die nichts anderes als die kritische Temperatur ist. In unserem Falle, für die 5·095 %ige Benzoësäurelösung, beträgt diese Temperatur 221·9°.

Fig. 6.

Um den kritischen Druck zu bestimmen, zeichnen wir eine andere Kurve (Fig. 7), für die die Temperatur als Abscissen und die Drucke, die den Dampfdrucken der Lösung entsprechen, als Ordinaten aufgetragen sind. Die der kritischen Temperatur θ zugehörige Ordinate entspricht dem kritischen Drucke π. Diese Kurve giebt ausserdem noch die Dampfdrucke an, d. h. diejenigen Drucke, unter denen man bei Untersuchung der Kompressibilität nicht heruntergehen darf.

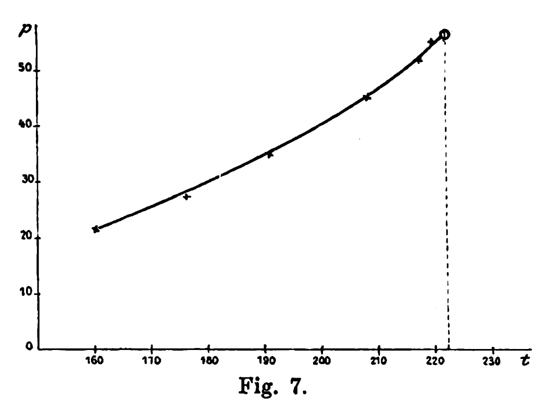


Fig. 7.

Die anderen Lösungen geben ganz ähnliche Isothermen und deshalb halte ich es für überflüssig, sie zu zeichnen. Ich gebe hier nur die uns interessierenden Resultate, d. h. die kritischen Konstanten.

Kritische Konstanten der Lösungen.

Lösungen		a	θ	π
Äther		0	189·9°	36·8 Atm.
Äther und Benzoësäure	22·691 in 100 Teilen	0·2625	189·9 + 71·1	36·8 + 35
„ „ „	5·0957 „ „	0·0611	189·9 + 32·0	36·8 + 20·2
„ „ „	2·548 „ „	0·0307	189·9 + 21·7	36·8 + 14·4
Äther und Borneol	36·718 „ „	0·3580	189·9 + 88·5	36·8 + 43·7
„ „ „	9·4553 „ „	0·0912	189·9 + 38·3	36·8 + 23·8
„ „ „	5·3208 „ „	0·0127	189·9 + 13·4	36·8 + 9·0
Alkohol		0	235·1	63·7
Alkohol und Resorcin	9·595 „ „	0·08153	235·1 + 31·6	63·7 + 20·7
„ „ „	2·075 „ „	0·01741	235·1 + 14·9	63·7 + 10·2
„ „ „	1·145 „ „	0·00959	235·1 + 10·3	63·7 + 6·7

In dieser Tabelle ist neben dem Prozentgehalt noch die molekulare Zusammensetzung a der Lösungen mitgeteilt, d. h. das Verhältnis der Anzahl Moleküle des gelösten Körpers zur Gesamtzahl der Moleküle. In dieser Rechnung habe ich angenommen, dass der gelöste Körper sich im Dissociationszustande befindet, folglich wenn das Gewicht des Körpers p und sein Molekulargewicht m beträgt, so ist die Anzahl der Moleküle nicht $\frac{p}{m}$, sondern $2\frac{p}{m}$. Nehmen wir so viel von einer p-prozentigen Lösung, dass sie p Gewichtsteile vom festen Körper enthält, so

beträgt die Menge des Lösungsmittels $100-p$ und dessen Molekülzahl $\frac{100-p}{m'}$, wenn m' das Molekulargewicht des Lösungsmittels bedeutet. Die Gesamtzahl der Moleküle wird dann sein:

$$2\frac{p}{m}+\frac{100-p}{m'}$$

und die molekulare Konzentration

$$\frac{2\frac{p}{m}}{2\frac{p}{m}+\frac{100-p}{m'}}. \tag{4}$$

Um die Resultate zusammenzufassen und nachzusehen, ob sie nicht irgend welche allgemeine Schlussfolgerungen gestatten, trage ich (Fig. 8)

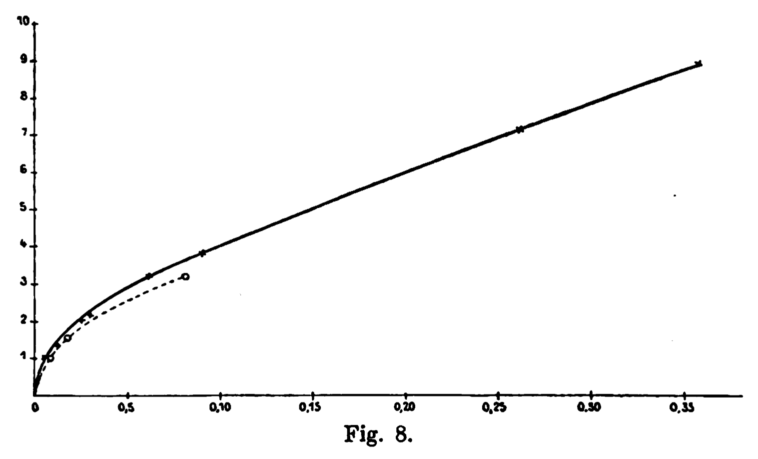


Fig. 8.

die Molekularkonzentrationen auf die Abscissen und die kritischen Temperaturen auf die Ordinaten auf. Die so erhaltenen Kurven beziehen sich eine auf die ätherischen, die andere auf die alkoholischen Lösungen. Für die letzteren sind zwar nur drei Punkte ermittelt, die freilich noch nicht genügend sind, um den ganzen Verlauf der Kurve zu konstruieren, dennoch können wir behaupten, dass diese Kurve mit der für die ätherischen Lösungen nicht zusammenfallen wird.

Diese Kurven schneiden sich nicht im Gegensatz zur Meinung von Strauss[1]) und Pawlewski[2]), die angenommen haben, dass die kritische Temperatur T_c eines Gemisches aus zwei Körpern, deren kritische Tem-

[1]) Journal de Physique 10, 420.

[2]) Chem. Ber. 23, 555 (1890).

peraturen T_c', resp. T_c'' und deren Gewichte g', resp. g'' betragen, einfach durch die Formel gegeben ist

$$T_c = \frac{g' T_c' + g'' T_c''}{g' + g''}.$$

Übrigens ist das Gesetz von Pawlewski ausschliesslich in Bezug auf sehr konzentrierte Lösungen untersucht worden; so hat Schmidt[1]) seine Versuche mit mindestens 10 % Lösungen angestellt und sogar unter diesen Bedingungen konnte das Gesetz nicht ganz bestätigt werden, wie das Galitzin[2]) und besonders Kuenen[3]) gezeigt haben. Es ist noch zu bemerken, dass das Gesetz von Pawlewski der oben erwähnten von Hannay beobachteten Thatsache nicht entspricht, dass namentlich Alkohol, resp. Äther, die während einer sehr kurzen Zeit der Luft ausgesetzt und nur wenig Wasser aufgenommen haben, schon eine ganz andere kritische Temperatur aufweisen. Das Gesetz steht auch in Widerspruch mit den Beobachtungen von Pictet[4]), wonach sehr kleine Mengen irgend eines Salzes einen sehr grossen Einfluss auf den Betrag der kritischen Temperatur ausüben und dieser Einfluss wird relativ um so grösser, je kleiner die Menge des hinzugesetzten Salzes ist. Die Änderungen der kritischen Temperatur durch Spuren irgend einer Verunreinigung ist so gross, dass die Tangente am Koordinatenanfange einer wie in Fig. 8 konstruierten Kurve, für die als Abscissen die Konzentrationen und als Ordinaten die Erhöhungen der kritischen Temperatur angenommen sind, fast vertikal verläuft.

Alle diese Thatsachen befinden sich in vollkommener Übereinstimmung mit meinen Experimenten und sind in der soeben citierten Kurve ausgedrückt.

Bevor wir die Besprechung dieser Resultate zum Abschluss bringen, wollen wir noch bemerken, dass sämtliche den ätherischen Lösungen entsprechende Punkte auf einer Kurve sich befinden, gleichgültig ob es sich um eine Lösung von Benzoësäure oder Borneol handelt. Da die letztgenannten Stoffe so von einander verschieden sind, glaube ich den Schluss ziehen zu dürfen, dass die Änderung der kritischen Temperatur einer gegebenen Flüssigkeit durch Auflösen von festen Stoffen unabhängig von der Natur des gelösten Stoffes und nur vom Verhältnis der Molekülzahl des letzteren zur Gesamtzahl der Moleküle abhängig ist.

---

[1]) Beiblätter **5**, 412 (1892).
[2]) Wied. Ann. **41**, 620.
[3]) Diese Zeitschr. **11**, 43.
[4]) Compt. rend. **115**, 64 (1895).

Die den alkoholischen Lösungen entsprechenden Punkte sind auf der punktierten Kurve in demselben Koordinatensystem aufgetragen. Die Anzahl der zur Untersuchung gelangten Lösungsmittel ist jedoch zu gering, um irgend ein diesbezügliches Gesetz aussprechen zu dürfen.

Analoges gilt für die kritischen Drucke. Letztere sind für die in Molekularkonzentrationen ausgedrückten ätherischen Lösungen sämtlich auf der kontinuierlichen Kurve (Fig. 9) aufgetragen; die der alkoholischen Lösungen auf der nebenan gelegenen punktierten Kurve, analog wie wir es für die kritische Temperatur gethan haben.

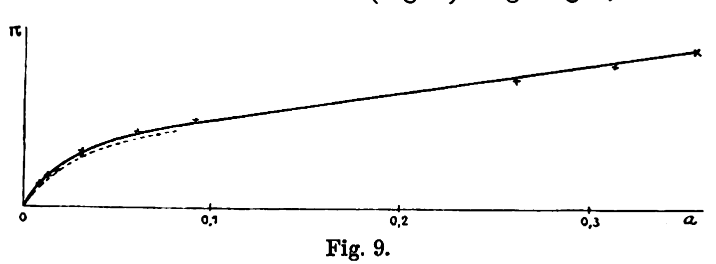


Fig. 9.

Da wir oben (S. 408) die Werte für u und u' einer fünfprozentigen ätherischen Lösung von Benzoësäure mitgeteilt haben, können wir nun den Ausdruck $\frac{1}{u} + \frac{1}{u'}$ berechnen, ohne eine neue Untersuchung dazu anzustellen.

Die $\frac{1}{u} + \frac{1}{u'}$ - Werte

t	gefunden	berechnet	Differenz
160	$\frac{1}{7} + \frac{1}{62} = 0{\cdot}159$	1590	0
176	$\frac{1}{7{\cdot}3} + \frac{1}{39{\cdot}6} = 0{\cdot}162$	1619	− 1
191	$\frac{1}{7{\cdot}9} + \frac{1}{26{\cdot}5} = 0{\cdot}164$	1647	+ 7
208	$\frac{1}{9} + \frac{1}{17{\cdot}4} = 0{\cdot}168$	1678	− 2
217	$\frac{1}{10} + \frac{1}{14{\cdot}5} = 0{\cdot}169$	1694	+ 4
220	$\frac{1}{10{\cdot}3} + \frac{1}{13{\cdot}6} = 0{\cdot}170$	1700	0

Die so erhaltenen Werte ändern sich linear mit der Temperatur, wie man aus der folgenden Kurve (Fig. 10) sehen kann, ebenso wie aus dem Vergleich der in der Tabelle gegebenen Werte mit denen, die man aus der linearen Gleichung erhält:

$$\frac{1}{u} + \frac{1}{u'} = 0{\cdot}170 + 0{\cdot}0001833\,(221{\cdot}9 - t).$$



Die oben angeführten Zahlen sind direkt durch das Experiment gegeben, nur muss man, um die Dichten zu erhalten, die Werte $\frac{1}{u}$ und $\frac{1}{u'}$ mit dem Gewicht der Flüssigkeit multiplizieren, woraus folgt:

$$\frac{d + d_1}{2} = 0{\cdot}267 - 0{\cdot}000287\,(221{\cdot}9 - t).$$

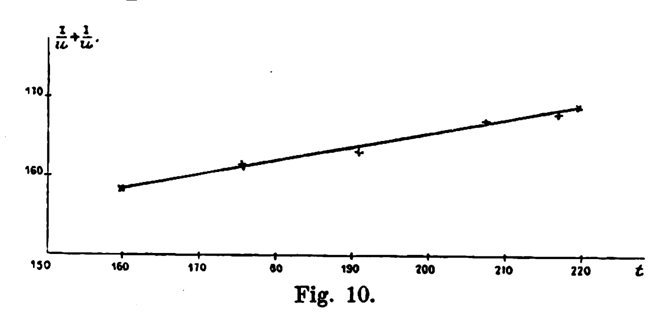


Fig. 10.

Für die 2·548 % Benzoësäurelösung findet man ebenfalls, dass der Durchmesser der Dichtigkeitskurve geradlinig verläuft und durch die Formel gegeben ist:

$$\frac{d + d_1}{2} = 0{\cdot}264 + 0{\cdot}000281\,(211{\cdot}6 - t).$$

Für Äther fand ich aus meinen Versuchen

$$\frac{d + d_1}{2} = 0{\cdot}261 + 0{\cdot}000962\,(189{\cdot}9 - t).$$

Der Durchmesser der Dichtigkeitskurve für Lösungen ist somit wie für normale Stoffe geradlinig; nur hat dieser Durchmesser für konzentrierte Lösungen eine umgekehrte Richtung, als der für reine Flüssigkeiten, dagegen für verdünnte Lösungen dieselbe Richtung.

Die oben mitgeteilten Zahlen zeigen, dass die Neigung des Durchmessers fast proportional der Konzentration ist. Nehmen wir an, dass diese Proportionalität wirklich besteht, so müssen wir auch annehmen, dass der Durchmesser der Dichtigkeitskurve einer 39 % Lösung von Benzoësäure in Äther horizontal verlaufen wird.

Sollen die gefundenen Resultate allgemeine Gültigkeit besitzen, wie man für Gemische zweier in allen Verhältnissen mischbarer Flüssigkeiten annimmt, so muss notwendig ein Gemisch existieren, für welches der Richtungswinkel des Durchmessers einen positiven Maximalwert hat, und zwei solche Gemische, für welche dieser Winkel gleich Null wird; denn während der Titer des Gemisches von 0 bis 1 variiert, geht der Winkel zweimal durch den negativen Wert durch. Diesbezügliche Experimente sind noch zu machen.

I. Einfluss des Druckes.

Folgende Tabelle enthält die Volumina gleich grosser Massen von Äther, einer ätherischen Lösung von Benzoësäure, Wasser und einer wässerigen Lösung von Jodkalium, alle bei ein und derselben Temperatur, aber unter verschiedenen Drucken gemessen.

Volumina

Äther bei				5%ige Lösung von Benzoësäure in Äther bei		Wasser bei		30%ige Lösung von Jodkalium in Wasser bei	
Atm.	188·4°	Atm.	139·5°	Atm.	212·1°	Atm.	20°	Atm.	20°
45	2·05512	20	1·37786	50	1·88747	1	1·00000	1	1·00000
50	1·98987	50	1·35143	100	1·68540	50	1·99766	50	1·99797
100	1·70660	100	1·31409	150	1·56234	100	1·99537	100	1·99598
150	1·58790	150	1·28309	200	1·47470	150	1·99314	150	1·99405
200	1·51356	200	1·25687	250	1·40727	200	1·99096	200	1·99216
250	1·46030	250	1·23437			250	1·98881	250	1·99030

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Volumina der genannten Stoffe mit wachsendem Druck abnehmen, und zwar ist für gleiche Zuwachse des Druckes die Abnahme der Volumina um so kleiner, je grösser der Druck und je niedriger die Temperatur ist.

Wir können uns aber mit diesem qualitativen Satze noch nicht begnügen, die Resultate müssen in eine mathematische Form gefasst werden.

Es ist zwar eine Formel

$$p = \frac{RT}{v - a} + \frac{k}{v^2} \tag{5}$$

von van der Waals gegeben, die die Volumina einer Flüssigkeit als Funktion des Druckes und der Temperatur ausdrückt, die aber, wie Sarrau in der Vorrede zur französischen Übersetzung der „Kontinuität“ sehr richtig bemerkt, „nicht mehr als die erste Annäherung ist“. Für die Darstellung der in Rede stehenden Experimente hatte ich solche Formeln nötig, die möglichst exakt die Änderungen des Volumens wiedergeben, da ich diese Formeln zur Berechnung der Kompressibilitätskoëffizienten, die nichts als Koëffizienten der Volumänderung sind, verwerten könnte. Ich konnte mich nicht solcher Formeln bedienen, die die Volumina auf $^1/_{100}$ und sogar weniger genau geben, wie das mit der Formel (5) von van der Waals der Fall ist.

Die van der Waalssche Formel ist mehrfach von Clausius zwecks grösserer Auffassung abgeändert worden; es scheint somit natürlich sich zu fragen, ob nicht diese von Clausius abgeänderte Formel

anwendbar wäre. Um darüber Aufklärung zu verschaffen, nehme ich die Formel von **Clausius**:

$$\left[p + \frac{a T^{\mu}}{(v+\beta)^2}\right](v-\alpha) = RT, \tag{6}$$

die die allgemeinste[1] und am besten der Theorie der übereinstimmenden Zustände entsprechende Form hat und werde sie untersuchen, indem ich irgend eine Flüssigkeit nehme, die ich verschiedenen Drucken und Temperaturen unterwerfe, so indessen, dass das Volum derselben stets denselben Wert v_1 behält. Dann ist:

$$\frac{1}{(v_1+\beta)^2} = k,$$

und

$$\frac{1}{v_1 - \alpha} = \lambda,$$

wo k und λ zwei Konstanten sind. Die Gleichung (6) nimmt dann die Form an:

$$(p + k a T^{\mu})\frac{1}{\lambda} = RT,$$

woraus folgt:

$$T^{\mu} = \frac{RT\lambda - p}{ka}$$

und für einen gegebenen Zustand der Flüssigkeitsmasse

$$\mu \log T_1 = \log(R\lambda T_1 - p_1) - \log ka,$$
$$\mu \log T_2 = \log(R\lambda T_2 - p_2) - \log ka,$$
$$\mu \log T_3 = \log(R\lambda T_3 - p_3) - \log ka,$$

und daraus:

$$\mu = \frac{\log\left(\frac{R\lambda T_1 - p_1}{R\lambda T_2 - p_2}\right)}{\log\left(\frac{T_1}{T_2}\right)},$$

$$\mu = \frac{\log\left(\frac{R\lambda T_1 - p_1}{R\lambda T_3 - p_3}\right)}{\log\left(\frac{T_1}{T_3}\right)},$$

oder:

$$\frac{\log\left(\frac{R\lambda T_1 - p_1}{R\lambda T_2 - p_2}\right)}{\log\left(\frac{T_1}{T_2}\right)} = \frac{\log\left(\frac{R\lambda T_1 - p_1}{R\lambda T_3 - p_3}\right)}{\log\left(\frac{T_1}{T_3}\right)}.$$

---

[1] wie **Mathias** in den Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse 5 (1891) gezeigt hat.

Diese Gleichung kann nur in zwei Fällen verifiziert werden: 1. wenn p proportional T ist, was nur für $\mu = 1$ möglich ist; 2. Wenn $R\lambda = \infty$, denn dann verschwindet p neben $R\lambda T$. Da ich noch nicht alle meine Resultate anführen kann, entnehme ich einige von Amagat[1]) gegebene Zahlen, z. B. die Werte der Zustände, für welche eine gegebene Masse Äther vom Volumen 1 bei 0° das Volumen 1·08 annimmt. Diese Werte sind:

$$T_1 = 60 + 273 = 333^0 \quad \text{und} \quad p_1 = 100{\cdot}4 \text{ Atm.}$$
$$T_2 = 138 + 273 = 411 \qquad p_2 = 638{\cdot}8$$
$$T_3 = 198 + 273 = 471 \qquad p_3 = 1034{\cdot}8.$$

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass p nicht proportional T ist. Andererseits ist unmöglich anzunehmen, dass $R\lambda = \infty$, denn dann verliert Gleichung (6) jeden Sinn.

Also Gleichung (6) ist nicht ausreichend.

Dasselbe trifft die noch kompliziertere Formel

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{AT^n - BT}{(v + \beta)^2}, \tag{7}$$

die ebenfalls von Clausius gegeben ist. In der That, nach der oben gemachten Voraussetzung, dass das Volumen der gegebenen Menge Substanz konstant bleibt, folgt,

$$p = R\lambda T - (A_1 T^n - B_1 T),$$
$$(R\lambda + B_1)\, T - p = A_1 T^n.$$

Diese Gleichung führt uns zu denselben Resultaten wie früher und ist folglich nicht anwendbar. Übrigens besitzt Formel (7) kein Interesse, da sie der Theorie der übereinstimmenden Zustände in ihrer einfachen Form nicht entspricht. Und keine der angeführten Formel ist im stande die Volumina einer Flüssigkeit als Funktion der Temperatur und des Druckes auszudrücken, wenn beide gleichzeitig sich ändern.

Wir wollen deshalb zunächst, wie im Titel des Paragraphen angeben ist, uns nur mit dem Einfluss des Druckes allein beschäftigen, indem wir die Temperatur konstant lassen. In diesem Falle wird Gleichung (6) wohl ausreichend sein; sie ist aber vom dritten Grade in v und deshalb schwer zu handhaben; da sie ausserdem nicht so allgemein ist, wie Clausius geglaubt hat, wird es gut sein sie durch eine einfachere zu ersetzen, wenn letztere nur besser sich den Erscheinungen anpassen lässt. Die Gleichung, die wir suchen, kann auch eine empirische sein, der keine theoretische Bedeutung zukommt, da sie aus-

---

[1]) loc. cit.

schliesslich zum Zweck der Kontrollierung verwendet wird, derart dass sie die Möglichkeit giebt, die Kompressionskoëffizienten, die nichts als Variationskoëffizienten sind, besser zu berechnen.

Ich habe folgende Formel als die vollkommenste für die Darstellung des Volumens als Funktion des Druckes bei konstanter Temperatur gefunden

$$v = -\frac{1}{M} k \log(p - A) + Bp + C, \quad (8)$$

wo M den Modulus der gewöhnlichen Logarithmen A, B, C und K Konstanten bedeuten. Diese Gleichung ist sogar in der Nähe des kritischen Punktes bei Drucken von 200 Atmosphären anwendbar, wie aus den folgenden Tabellen zu sehen ist:

Äther.

$\theta = 189{\cdot}9^{\circ}$. $\pi = 36{\cdot}8$ Atm.

Erste Methode.

Volumina einer gegebenen Masse Äther bei 20°.

p	Gefunden	Berechnet
1 Atm.	1·00000	1·00000
20	1·99649	1·99641
50	1·99090	1·99093
100	1·98221	1·98226
150	1·97426	1·97418
200	1·96668	1·96665
250	1·95965	1·95965

$A = -2181{\cdot}6$,
$B = 3594$,
$C = 102404700$,
$K = 12019400$.

Zweite Methode.

Die Volumina einer gegebenen Masse Äther, die bei 0° und 1 Atmosphäre Druck das Volumen Eins besitzt.

Bei 139·5°			Bei 152·3°			Bei 158·1°		
Maximaldruck = 16·12 Atm.			Maximaldruck = 20·38 Atm.			Maximaldruck = 22·45 A.		
p.	Gefunden	Berechnet	p	Gefunden	Berechnet	p	Gefunden	Berechn.
20	1·37791	1·37786	25	1·45730	1·45726	25	1·50762	1·50762
50	1·35148	1·35143	50	1·42751	1·42734	50	1·47200	1·47184
100	1·31415	1·31409	100	1·37808	1·37815	75	1·44128	1·44128
150	1·28304	1·28309	150	1·33902	1·33902	100	1·41469	1·41474
200	1·25689	1·25687	200	1·30693	1·30688	150	1·37055	1·37055
250	1·23441	1·23438	250	1·27985	1·27989	200	1·33499	1·33493
						250	1·30544	1·30544

$A = -340{\cdot}714$	$A = -157{\cdot}35$	$A = -126{\cdot}24$
$B = 1525{\cdot}93$	$B = 1434{\cdot}54$	$B = 1446{\cdot}23$
$C = 28903550$	$C = 28115900$	$C = 27966000$
$K = 2743405$	$K = 2608401.$	$K = 2575473.$

Bei 171·3°			Bei 181·6°			Bei 188·4°		
Maximaldruck = 27·63 Atm.			Maximaldruck + 32·53 Atm.			Maximaldruck = 36·18 Atm.		
p	Gef.	Ber.	p	Gef.	Ber.	p	Gef.	Ber.
30	1·64951	1·64951	40	1·81168	1·81168	45	2·05512	2·05512
50	1·60130	1·60114	50	1·76375	1·76362	50	1·99000	1·98988
80	1·54485	1·54485	70	1·69053	1·69053	60	1·89765	1·89776
100	1·51215	1·51209	90	1·63578	1·63582	70	1·83267	1·83252
130	1·47272	1·47288	100	1·61313	1·61295	80	1·78210	1·78210
160	1·44019	1·44019	130	1·55635	1·55635	90	1·74112	1·74109
200	1·40370	1·40370	160	1·51218	1·51212	100	1·70652	1·70660
250	1·36694	1·36694	200	1·46537	1·46546	120	1·65070	1·65083
			250	1·42000	1·42000	150	1·58790	1·58790
						180	1·54033	1·54000
						200	1·51348	1·51346
						250	1·46030	1·46030

$A = -55{\cdot}56$	$A = -3{\cdot}463$	$A = +29{\cdot}632$
$B = 1413{\cdot}17$	$B = 1401{\cdot}65$	$B = 1397{\cdot}87$
$C = 27415800$	$C = 27069100$	$C = 26885900$
$K = 2464060$	$K = 2388280$	$K = 2341366$

5·095%ige Lösung von Benzoësäure in Äther.

$\theta = 221{\cdot}9^\circ$. $\pi = 57{\cdot}0$ Atm.

Die Volumina einer solchen Menge Lösung, die bei 0° und 1 Atmosphäre das Volumen Eins hat.

Bei 150·4°			Bei 168·0°		
Maximaldruck = 17·264 Atm.			Maximaldruck = 23·16 Atm.		
p	Gefunden	Berechnet	p	Gefunden	Berechn.
25	1·35230	1·35230	30	1·43564	1·43564
50	1·33609	1·33598	50	1·41741	1·41753
75	1·32056	1·32056	75	1.39636	1·39636
100	1·30582	1·30598	100	1·37673	1·37665
150	1·27904	1·27904	150	1·34099	1·34099
200	1·25465	1·25471	200	1·30970	1·30954
250	1·23261	1·23261	250	1·28154	1·28154

$A = -494{\cdot}84$	$A = -339{\cdot}88$
$B = 1582{\cdot}12$	$B = 1504{\cdot}64$
$C = 40485717$	$C = 38028600$
$K = 4317912$	$K = 4010930$

Bei 185·5°			Bei 200·8°			Bei 212·1°		
Maximaldruck = 31·50 Atm.			Maximaldruck = 39·61 Atm.			Maximaldruck = 47·5 Atm.		
p	Gef.	Ber.	p	Gef.	Ber.	p	Gef.	Ber.
40	1·53981	1·53981	50	1·67618	1·67618	50	1·88747	1·88747
60	1·51249	1·51263	60	1·65251	1·65257	60	1·83620	1·83590
80	1·48767	1·48767	80	1·61019	1·61002	70	1·79113	1·79130
100	1·46469	1·46462	100	1·57253	1·57253	80	1·75204	1·75204
125	1·43800	1·43814	125	1·53140	1·53128	90	1·71708	1·71700
150	1·41386	1·41386	150	1·49498	1·49498	100	1·68553	1·68540
200	1·37065	1·37082	200	1·43372	1·43356	125	1·67770	1·61787
250	1·33371	1·33371	250	1·38312	1·38312	150	1·56234	1·56234
						175	1·51553	1·51534
						200	1·47479	1·47470
						250	1·40727	1·40727

$A = -201·9$	$A = -90·276$	$A = -11·345$
$B = 1462·8$	$B = 1496·6$	$B = 1412·8$
$C = 36138590$	$C = 34705760$	$C = 33245790$
$K = 3789535$	$K = 3614880.$	$K = 3508240$

Alkohol.

$\theta = 235·1°$ und $\pi = 63·17$ Atm.

Volume einer Alkoholmenge, die bei 0° und unter Atmosphärendruck das Volumen Eins hat.

Bei 150·7°			Bei 168·7°			Bei 182·9°		
Maximaldruck = 12·23 Atm.			Maximaldruck = 17·71 Atm.			Maximaldruck = 23·94 Atm.		
20	1·25332	1·25332	25	1·31383	1·31383	30	1·37657	1·37657
50	1·24030	1·24045	50	1·29966	1·29955	50	1·36144	1·36134
100	1·22152	1·22152	100	1·27474	1·27474	100	1·32898	1·32898
150	1·20546	1·20521	150	1·25385	1·25393	150	1·30299	1·30282
200	1·19107	1·19107	200	1·23626	1·23626	200	1·28122	1·28122
250	1·17875	1·17875	250	1·22114	1·22114	250	1·26312	1·26312

$A = -397·85$	$A = -294·35$	$A = -205·2$
$B = 1698·34$	$B = 1733·85$	$B = 1686·4$
$C = 28135880$	$C = 27335450$	$C = 26163840$
$K = 2590947.$	$K = 2469610$	$K = 2279804.$

Bei 205·6°			Bei 216·1°			Bei 227·2°		
Maximaldruck = 37·8 Atm.			Maximaldruck = 46·01 Atm.			Maximaldruck = 55·94 Atm.		
50	1·51895	1·51895	50	1·64936	1·64936	70	1·80283	1·80283
70	1·49312	1·49299	75	1·59853	1·59842	80	1·76497	1·76486
100	1·46057	1·46057	100	1·55948	1·55948	90	1·73370	1·73380
150	1·41834	1·41848	125	1·52814	1·52822	100	1·70762	1·70762
200	1·38628	1·38628	150	1·50220	1·50232	125	1·65631	1·65614
250	1·36074	1·36074	175	1·48038	1·48038	150	1·61719	1·61738
			200	1·46161	1·46147	175	1·58658	1·58658
			250	1·43039	1·43039	200	1·56138	1·56123
						250	1·52148	1·52148

$A = -82{\cdot}597$	$A = -28{\cdot}465$	$A = +27{\cdot}60$
$B = 1704{\cdot}1$	$B = 1672.4$	$B = 1558{\cdot}1$
$C = 25324060$	$C = 25103900$	$C = 24914580$
$K = 2091070$	$K = 1992807$	$K = 1886845$

2·075 %ige Lösung von Resorcin in Alkohol.

$\theta = 250{\cdot}0^{\circ}$ und $\pi = 73{\cdot}9$ Atm.

Volume einer Lösungsmenge, die bei 0° und unter Atmosphärendruck das Volumen Eins hat.

Bei 187·7°			Bei 201·3°			Bei 216.8°		
Maximaldruck = 22·85 Atm.			Maximaldruck = 30·08 Atm.			Maximaldruck = 40·49 Atm.		
p	Gef.	Ber.	p	Gef.	Ber.	p	Gef.	Ber.
30	1·36153	1·36153	40	1·42403	1·42403	50	1·52590	1·52590
50	1.34742	1·34730	70	1·39968	1·39952	75	1·49546	1·49546
100	1·31889	1·31889	100	1·37811	1·37811	100	1·46960	1·46944
150	1·29481	1·29495	150	1·34793	1·34780	150	1·42694	1·42694
200	1·27450	1·27450	200	1·32263	1·32263	200	1·39332	1·39345
250	1·25687	1·25687	250	1·30141	1·30141	250	1·36624	1·36624

$A = -287{\cdot}6$	$A = -200{\cdot}83$	$A = -109{\cdot}25$
$B = 1668{\cdot}5$	$B = 1664{\cdot}7$	$B = 1677{\cdot}8$
$C = 28881410$	$C = 27956540$	$C = 27217310$
$K = 2660950$	$K = 2513240$	$K = 2374960$

Bei 227·5°			Bei 236·2°			Bei 242·3°		
Maximaldruck = 49·19 Atm.			Maximaldruck = 57 Atm.			Maximaldruck = 63·33 Atm.		
60	1·62580	1·62580	65	1·74172	1·74172	70	1·87678	1·87678
80	1·59057	1·59069	80	1·69927	1·69915	80	1·82862	1·82862
100	1·56115	1·56115	100	1·65394	1·65394	90	1·78976	1·78988
125	1·52979	1·52994	125	1·60955	1·60947	100	1·75757	1·75757
150	1·50351	1·50351	150	1·57367	1·57384	125	1·69488	1·69480
200	1·46091	1·46077	175	1·54438	1·54438	150	1·64816	1·64804
250	1·42743	1·42743	200	1·51878	1·51894	175	1·61107	1·61107
			250	1·47879	1·47879	200	1·58099	1·58074
						250	1·53327	1·53327

$A = -48{\cdot}75$	$A = -0{\cdot}79$	$A = +31{\cdot}80$
$B = 1680{\cdot}1$	$B = 1655{\cdot}4$	$B = 1656{\cdot}6$
$C = 26843180$	$C = 26493640$	$C = 26456080$
$K = 2278910$	$K = 2193740$	$K = 2142380$

Gleichung (8) ist in p nicht linear; bei einer bestimmten Temperatur treten zwei Kompressionskoëffizienten auf: der mittlere und der wahre Koëffizient.

1. Ich habe schon am Anfange dieser Abhandlung gesagt, dass ich als mittleren Kompressionskoëffizienten c die Volumänderung zwischen den

Drucken p und p_1 einer Flüssigkeitsmenge, die bei 0° und unter Atmosphärendruck das Volumen 1 hat, bezogen auf die Druckänderung 1, bezeichne:

$$c = -\frac{v - v_1}{p - p_1};$$

da aber

$$v = -\frac{1}{M} k \log (p - A) + Bp + C,$$

$$v_1 = -\frac{1}{M} k \log (p_1 - A) + Bp_1 + C,$$

so folgt

$$c = -\frac{v - v_1}{p - p_1} = \frac{k}{M} \frac{\log (p - A) - \log (p_1 - A)}{p - p_1} - B. \qquad (9)$$

Später werden wir insbesondere diesen Koëffizienten für wässerige Lösungen zwischen Atmosphärendruck und einem höheren, z. B. 300 Atmosphären, untersuchen, da für diese Lösungen, die weit vom kritischen Punkte entfernt sind, eine Proportionalität zwischen den mittleren Kompressionskoëffizienten des Wassers und denen der Lösungen besteht, für welche Druckintervalle man diese Koëffizienten auch nimmt. Dies geht aus folgenden als Beispiel angeführten Zahlen hervor, die auf Wasser und eine 33 % ige wässerige Jodkaliumlösung sich beziehen.

Ich habe daher jedesmal, wo es sich um wässerige Lösungen handelte, die mittleren Kompressionskoëffizienten zwischen den Drucken 1 und 300 Atm. verglichen, wie im folgenden Kapitel gezeigt werden soll.

Wasser bei 20°.

p	Volum v Gef.	Volum v Ber. (Formel 8)	$\Delta = 1 - V$
1	100000*	100000	117
25	99882	99883	234
50	99765	99766	349
75	99650	99651	463
100	99537*	99537	575
125	99425	99425	686
150	99314	99314	795
175	99204	99205	904
200	99096*	99096	1119
250	98881	98881	1331
300	98669*	98669	

$A = -175{\cdot}23$
$B = -3{\cdot}82105$
$C = 100986{\cdot}47$
$K = 437{\cdot}74.$

30 %ige Jodkaliumlösung bei 20°.

p	Volum v Gef.	Ber. (Formel 8)	$\Delta' = 1 - V$	$\frac{\Delta}{\Delta'}$
1	100000*	100000	102	1·1470*
25	99897	99898	203	1·1526
50	99765	99797	303	1·1518
75	99694	99697	402	1·1517
100	99598*	99598	500	1·1500*
125	99501	99500	595	1·1529
150	99403	99405	690	1·1522
175	99308	99310	784	1·1530
200	99216*	99216	970	1·1536*
240	99029	99030	1154	1·1534
300	98846*	98846		

$A = -175·76$
$B = -\ \ 3·28088$
$C = 100903·83$
$K = 400·707.$

2. Ich habe ebenfalls schon gesagt, dass ich als wahren Kompressionskoëffizienten γ bei einem gegebenen Druck p den Grenzwert bezeichne, dem sich der mittlere Kompressionskoëffizient zwischen den Drucken p und p_1 annähert, wenn p_1 sich p nähert, oder mit anderen Worten die Ableitung von v nach p mit umgekehrten Zeichen:

$$\gamma = -\frac{dv}{dp} = \frac{k}{p - A} - B; \tag{10}$$

diesen Koëffizienten allein werden wir bei hohen Temperaturen in Betracht ziehen, da der mittlere Koëffizient absolut ungenügend ist.

Formel (10) gestattet diesen Koëffizienten seine Abhängigkeit vom Druck zu berechnen, wenn die Konstanten k, A und B bekannt sind. Später, bei Gelegenheit der Besprechung des Einflusses der Temperatur auf den wahren Kompressionskoëffizienten werde ich die auf diese Weise erhaltenen Werte mitteilen. Diese Werte sind vom molekulartheoretischen Standpunkte besonders interessant, da es sich herausgestellt hat, dass gleiche Volume der untersuchten Lösungen bei 0° Atmosphärendruck dieselbe Anzahl Moleküle enthalten.

II. Einfluss der Temperatur.

In den Tabellen (S. 417 ff.) finden sich die Werte der Koëffizienten angegeben, die in Formel (8) angesetzt werden müssen, um die Volumina bei verschiedenen Temperaturen auszudrücken. Diese Koëffizienten

ändern sich mit der Temperatur nach einem komplizierten Gesetz, das wir nicht untersuchen wollen, da unser Ziel vielmehr die Kenntnis eines Gesetzes ist, welches die Änderungen der Kompressionskoëffizienten, bezw. der Volumina ausdrückt. Der wahre Kompressionskoëffizient vermittelt die beste Anschauung von der Kompressibilität einer Flüssigkeit und deshalb wollen wir einen Ausdruck aufsuchen, der die Abhängigkeit des in Rede stehenden Koëffizienten vom Druck und der Temperatur wiedergiebt. Wir haben oben bereits gefunden, dass die Abhängigkeit des Koëffizienten vom Druck durch die Formel gegeben ist:

$$\gamma = \frac{k}{p - A} - B.$$

Wir wollen aber nicht bei dieser aus einer empirischen Gleichung abgeleiteten Formel stehen bleiben. Ich habe nach einer rationellen Formel gesucht, die mit irgend einer allgemeinen Theorie, z. B. mit der Theorie der übereinstimmenden Zustände verknüpft ist und in der die Koëffizienten zum Teil als Funktion der kritischen Konstanten enthalten sind. Ich bin schliesslich bei der die Resultate am besten wiedergebenden Formel stehen geblieben:

$$\gamma = \frac{a - b\frac{p}{\pi}}{\frac{\theta - t}{273 + t} + d\frac{p - \pi}{\pi}}; \tag{12}$$

hier bedeuten a, b, d charakteristische Konstanten für die in Frage stehende Substanz, π den kritischen Druck und θ die kritische Temperatur.

Die Formel drückt am vollkommensten die experimentellen Daten aus für den Temperaturintervall zwischen 50 und 60° und einen Druckintervall von 250 Atmosphären, wie aus folgender Tabelle zu sehen ist:

Die Werte der Kompressionskoëffizienten in $\frac{1}{10000000}$ bei p-Atmosphären.

Äther.

p	Bei 20° Gef.	Bei 20° Nach Form. (12)	Bei 139·5° Gef.	Bei 139·5° Nach Form. (12)	Bei 152·3° Gef.	Bei 152·3° Nach Form. (12)	Bei 158·1° Gef.	Bei 158·1° Nach Fm. (12)
50	1792	1792	8247	8184	111415	11112	13167	13152
100	1677	1674	6769	6743	8701	8689	9937	9930
150	1561	1561	5680	5679	7052	7052	7877	7878
200	1451	1452	4843	4861	5863	5872	6448	6454
250	1349	1349	4181	4223	4969	4982	5399	5410

	Bei 171·3°		Bei 181·6°		Bei 188·4°	
p	Gef.	Nach Formel (12)	Gef.	Nach Formel (12)	Gef.	Form. (12)
50	21930	21923	43270	43266	113557	113557
100	14427	14424	21682	21681	31875	31876
150	10574	10574	14161	14161	18054	18054
200	8228	8231	10336	10337	12345	12346
250	6651	6655	8021	8022	9227	9227

$a = 108{\cdot}063$ $b = 2{\cdot}33356$ $d = 0{\cdot}0166882.$

5·095 %ige ätherische Lösung von Benzoësäure.

	Bei 150·4°		Bei 168·0°		Bei 185·5°	
p	Gef.	Nach Formel (12)	Gef.	Nach Formel (12)	Gef.	Form. (12)
50	6343	6316	8783	8751	13581	13345
100	5676	5664	7613	7600	11089	11075
150	5114	5114	6683	6683	9306	9306
200	4632	4643	5925	5936	7966	7976
250	4215	4235	5295	5315	6923	6940

	Bei 200·8°		Bei 212·1°	
p	Gef.	Nach Formel (12)	Gef.	Nach Formel (12)
50	24487	24442	55770	55751
100	17659	17640	30095	30089
150	13673	13672	20331	20331
200	10060	11073	15187	15191
250	9215	9239	12011	12017

$a = 108{\cdot}063$ $b = 2{\cdot}33356$ $d = 0{\cdot}0166882.$

Alkohol.

	Bei 150·7°		Bei 168·7°		Bei 182·9°	
p	Gef.	Nach Formel (12)	Gef.	Nach Formel (12)	Gef.	Form. (12)
50	4087	4050	5438	5419	7247	7205
100	3506	3490	4528	4520	5783	5768
150	3031	3030	3824	3824	4732	4732
200	2635	2646	3262	3269	3940	3950
250	2301	2320	2803	2816	3322	3339

	Bei 205·6°		Bei 216·1°			Bei 227·2°	
p	Gef.	Nach Formel (12)	Gef.	Nach Formel (12)	p	Gef.	Form. (12)
50	14066	14022	23725	23682	70	42472	42471
100	9748	9732	13840	13829	100	24227	24089
150	7286	7286	9494	9494	150	13694	13694
200	5695	5705	7050	7056	200	9270	9278
250	4583	4599	5484	5493	250	6836	6836

$a = 81{\cdot}8237$ $b = 4{\cdot}43452$ $d = 0{\cdot}0268188.$

2·07 $^0/_0$ige alkoholische Lösung von Resorcin.

	Bei 187·7°		Bei 201·3°		Bei 216·8°		Bei 227·5°	
p	Gef.	Nach Formel (12)	Gef.	Nach Formel (12)	Gef.	Nach Formel (12)	Gef.	Nach F. (12)
50	6213	6195	8355	8323	13230	13202	21397	21388
100	5196	5190	6689	6678	9668	9659	13640	13633
150	4412	4412	5499	5499	7481	7481	9786	9784
200	3788	3794	4605	4612	6002	6006	7481	7483
250	3281	3289	3910	3921	4932	4941	5948	5953

	Bei 236·2°			Bei 242·3°	
p	Gef.	Nach Formel (12)	p	Gef.	Nach Form. (12)
70	29334	29323	70	54431	54306
100	20110	20100	100	29758	29694
150	12893	12886	150	16469	16434
200	9270	9264	200	11081	11057
250	7092	7087	250	8162	8145

$a = 81{\cdot}8237 \qquad b = 4{\cdot}43452 \qquad d = 0{\cdot}0268188.$

Formel (12) kann also für beschränkte Temperaturintervalle gebraucht werden, während Formel (11) auch für grössere Temperaturintervalle gültig ist.

Zur letztmitgeteilten Tabelle ist zu bemerken, dass ich in Formel (12) für die ätherischen Lösungen von Benzoësäure und die alkoholischen von Resorcin dieselben Konstanten eingeführt habe, die reinem Äther, resp. Alkohol entsprechen; ich konnte dies auch für die anderen sieben Lösungen thun. Wir haben es hier somit mit einer allgemeinen Thatsache zu thun. Gleichung (12) mit denselben Koëffizienten kann zur Darstellung der Kompressibilität einer Flüssigkeit wie deren Lösungen verwendet werden; diese Behauptung kann noch in einer anderen Form ausgedrückt werden. In der That, setzen wir in Gleichung (12)

$$p = \varepsilon\pi.$$
$$T = m\theta,$$

so kommt

$$\gamma = \frac{a - b\varepsilon}{\frac{1-m}{m} + d(\varepsilon - 1)};$$

diese Gleichung enthält nicht mehr die Werte der kritischen Konstanten und lässt schliessen, dass falls die Koëffizienten a, b, d für zwei verschiedene Körper dieselben sind, die wahren Kompressionskoëffizienten dieser Körper dieselben sind; mit anderen Worten, die Theorie der übereinstimmenden Zustände ist auch auf Lösungen anwendbar.

Nach dem, was wir oben gesagt haben, dass nämlich Lösungen und deren Lösungsmittel dieselben Koëffizienten a, b, d haben, können

wir den Schluss ziehen, dass die Kompressionskoëffizienten und noch mehr die Volumina einer Flüssigkeit und deren Lösungen dem Gesetze der übereinstimmenden Zustände gehorchen. Obwohl wir oben gesagt haben, dass die Gleichung von van der Waals nicht ausreichend ist, um die Volumina einer Flüssigkeit als Funktion von p und t auszudrücken, so glauben wir doch, dass dieser Übelstand bei weitem sich dadurch kompensieren lässt, dass das soeben ausgesprochene Resultat sehr für die Theorie der übereinstimmenden Zustände günstig ist, welch letztere zu den hervorragendsten Ergebnissen des genannten Forschers gehört. Aus den in der Tabelle gegebenen Zahlen folgt, dass Alkohol und Äther, die verschiedene Koëffizienten haben, dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände nicht gehorchen. Diese Thatsache wurde bereits früher bekannt und eben deshalb, wie ich schon am Anfange der vorliegenden Arbeit erwähnt habe, wählte ich die genannten Körper, um zwei möglichst verschiedene Typen Flüssigkeit zu haben; Äther als Repräsentant der sogenannten normalen Körper und Alkohol als solchen der anomalen.

Aus den oben mitgeteilten Resultaten folgt ebenfalls, dass die Kompressionskoëffizienten einer Flüssigkeit oder Lösung bei gegebenem Druck um so geringer sind, je tiefer die Temperatur ist. Diese Thatsache wurde schon längst von Grassi[1]) beobachtet; letzterer hat gefunden, dass die Kompressibilität in der Nähe der Zimmertemperatur durch die Formel gegeben ist:

$$C_t = C_0\,(1 + 0{\cdot}0148\,t).$$

Später haben Pagliani und Palazzo[2]) eine ähnliche Formel für Alkohol gefunden

$$C_t = C_0\,(1 + 0{\cdot}003177\,t + 0{\cdot}000055\,t^2),$$

obwohl Alkohol zu den irregulären Körpern gehört.

Nur Wasser in der Nähe seines Gefrierpunktes bildet eine Ausnahme von dem genannten Gesetz. In der That haben Pagliani und Vicentini[3]) gefunden, dass die Kompressibilität des Wassers von 0 bis 63° hinauf abnimmt, um von da ab mit der Temperatur zu wachsen, wie das für alle anderen Flüssigkeiten der Fall ist. Die regelmässige Abnahme der Kompressibilität des Wassers in der Nähe seiner maximalen Dichtigkeit war Gegenstand der Untersuchung von Röntgen und Schneider[4]) und Amagat[5]). Ich lasse hier die durch die erste

[1]) Ann. de chim. et de phys. (3) 21, 437.
[2]) Journ. de phys. 4, 371 (1885).
[3]) Journ. de Phys. 4, 371 (1885).
[4]) Ann. der Physik und Chemie 33 (1888). [5]) loc. cit.

Methode gefundenen Werte der mittleren Kompressibilitäten des Wassers zwischen den Drucken 1 und 300 Atmosphären bei verschiedenen Temperaturen folgen:

Kompressibilität des Wassers.

Temperatur t	Mittlere Kompressibilität C
10	0·00004690
20	0·00004437
30	0·00004238
40	0·00004076
50	0·00003954
60	0·00003876
70	0·00003888
80	0·00003947

Geometrisch dargestellt liefern diese Daten eine Kurve (Fig. 11), auf der zu sehen ist, dass die Kompressibilität bei 63·5° ein Minimum besitzt und oberhalb dieser Temperatur wieder wächst. Diese Anomalie besitzt Alkohol nicht, obwohl er ebenfalls ein anomaler Körper wie Wasser ist.

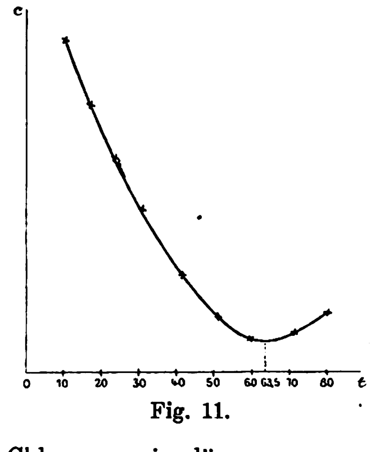


Fig. 11.

Die Unregelmässigkeit, die dem Wasser eigen ist, wiederholt sich auch in dessen Lösungen. So zeigen verdünnte wässerige Lösungen in der Nähe der Temperatur von 20° eine Abnahme der Kompressibilität mit wachsender Temperatur. Chlorammoniumlösungen, sogar gesättigte, zeigen dasselbe Verhalten; andere Lösungen zeigen bei gewissen Konzentrationen und in einem gewissen Temperaturintervall eine konstante Kompressibilität, dagegen bei grösseren Konzentrationen wächst letztere mit wachsender Temperatur und um so mehr, je grösser die Konzentration ist, z. B. eine 16·8 %ige Chlornatriumlösung zeigt dieselbe Kompressibilität bei den Temperaturen 10, 20 und 40°, während die gesättigte Chlornatriumlösung eine viel grössere Kompressibilität bei 40° als bei 20° hat, wie aus den folgenden Zahlen ersichtlich ist:

Mittlere Kompressibilität von Chlornatriumlösungen zwischen den Drucken Eins und 300 Atmosphären in $^1/_{100000000}$.

Konzentration		0%	11%	17%	26·22%
Die C-Werte	bei 20°	4437	3552	3165	2669
	„ 40°	4076	3433	3167	2867

Es ist überflüssig, nochmals zu wiederholen, dass die Unregelmässigkeit, die die wässerigen Lösungen aufweisen, bei höheren Temperaturen verschwindet und dass die Kompressibilität dann, wie für andere Flüssigkeiten, mit wachsender Temperatur wächst.

Einfluss der Zusammensetzung der Lösungen auf deren Kompressibilität.

Der Inhalt des vorhergehenden Kapitels kann folgendermassen zusammengefasst werden: das Gesetz der übereinstimmenden Zustände ist ebenso auf reine Flüssigkeiten, wie deren Lösungen anwendbar.

Vergleichen wir bei übereinstimmender Temperatur und Druck die Kompressibilität solcher Lösungen, die gleiche molekulare Konzentration und dasselbe Lösungsmittel haben, so finden wir das einfache Gesetz der Gleichheit.

Wir können andererseits, und das ist für uns besonders interessant, den Vergleich bei beliebiger Temperatur und Druck durchführen. Die Kompressibilität ist dann eine komplizierte Funktion der kritischen Daten und der jeweiligen Temperatur und Druck; nun kann man aber die kritischen Daten durch andere Konstanten ausdrücken und es handelt sich in unserem Falle um die Darstellung der Kompressibilität als Funktion gewöhnlicher physikalischer Konstanten.

Es seien zunächst verschiedene Mengen eines Salzes in einer Flüssigkeit, z. B. Wasser, gelöst und wir wollen bei einer gegebenen Temperatur die Abhängigkeit der Kompressibilität von der Konzentration ermitteln.

Nachher wollen wir gleich konzentrierte Lösungen aus verschiedenen gelösten Stoffen in ein und demselben Lösungsmittel untersuchen, um zu ermitteln, wie die Kompressibilität mit der Natur des gelösten Stoffes variiert.

Schliesslich werden wir das Lösungsmittel für ein und denselben gelösten Stoff variieren lassen.

I. Einfluss der Konzentration.

Am Anfange der vorliegenden Abhandlung, im geschichtlichen Teile der Untersuchungen bezüglich der Kompressibilität der Lösungen, haben wir diejenigen Arbeiten erwähnt, die ihre Autoren zu dem Schluss geführt haben, dass die Kompressibilität der Lösungen geringer als die des Wassers ist, und mit wachsender Konzentration abnimmt.



Folgende Tabelle enthält einige dies bestätigende Zahlen; letztere sind mittels der ersten am Anfange dieser Arbeit erwähnten Methode erhalten worden und beziehen sich auf Chlornatriumlösungen.

Mittlere Kompressibilität von Chlornatriumlösungen zwischen den Drucken Eins und 300 Atmosphären.

$t = 20°$.

Prozentgehalt	Mittlere Kompressibilität C
0	0·00004437*
2	0·00004257
5	0·00004003
8	0·00003767
11	0·00003552*
14	0·00003348
17	0·00003165*
20	0·00002991
23	0·00002828
26·22	0·00002669*

Diese Zahlen dienten mir zum Zeichnen der Kurve (Fig. 12).

Die Zahlen, sowie die Kurve zeigen eine vollkommene Stetigkeit der Beziehungen zwischen der Kompressibilität und der Konzentration der untersuchten Lösungen; sie zeigen ebenfalls, wie oben erwähnt, dass die Kompressibilität um so geringer ist, je grösser die Konzentration wird. Wir wollen aber einen quantitativen Ausdruck für diese Beziehungen aufsuchen.

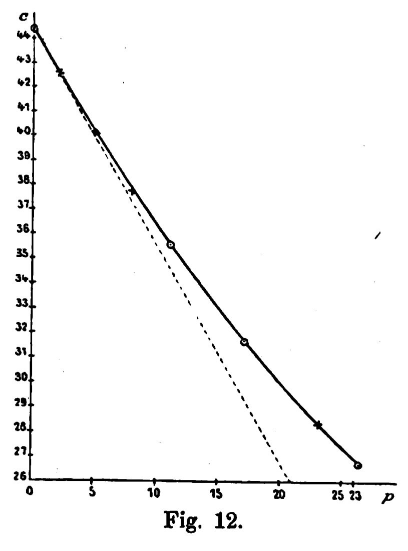


Fig. 12.

Zu diesem Zweck wollen wir eine Lösung betrachten, deren Konzentration a und der molekulare Kompressibilitätskoëffizient μ sei; bei einer sehr kleinen Konzentrationsänderung ändert sich die Kompressibilität auch nur sehr wenig und das Verhältnis der Kompressibilitätsänderung $d\mu$ zur Konzentrationsänderung da muss eine Funktion der Konzentration selbst sein

$$\frac{d\mu}{da} = f_1(a).$$

Nahmen wir aber zwei gleich konzentrierte Lösungen eines Salzes

in verschiedenen Lösungsmitteln, so entspricht einer gegebenen Konzentrationsänderung da nicht dieselbe Kompressibilitätsänderung; das Verhältnis $\frac{d\mu}{da}$ hängt offenbar ab von einer für die gegebene Flüssigkeit charakteristischen Konstante. Da aber keine andere Grösse als μ so charakteristisch für die Kompressibilität der betreffenden Lösung ist, so nehme ich an, dass die Funktion $f_1(a)$ von μ abhängt und im einfachsten Falle dieser Grösse proportional ist, d. i.

$$f_1(a) = \mu f(a)$$

und

$$\frac{d\mu}{da} = \mu f(a), \tag{13}$$

oder

$$\frac{d\mu}{\mu} = f(a)\,da,$$

und integriert

$$\log\mu = F(a) + c.$$

Setzen wir in dieser Gleichung $a = 0$, so kommt

$$\log\mu_0 = F(0) + c;$$

und nach Subtraktion

$$\log\mu - \log\mu_0 = F(a) - F(0).$$

Nun ist aber $\log\mu - \log\mu_0 = 0$

für $a = 0$. Wir setzen diese Grösse proportional a, so kommt

$$\frac{\log\mu - \log\mu_0}{a} = k\varphi(a).$$

Andererseits habe ich durch Vergleich der Resultate aus dieser Formel, in welcher $\varphi(a)$ unbekannt ist, mit den Versuchsdaten gefunden, dass das Verhältnis der Dichte des Lösungsmittels zu der der Lösung augenscheinlich eine Funktion von a ist, die der Funktion $\varphi(a)$ entspricht; daher ist

$$\frac{\log\mu - \log\mu_0}{a}\,\frac{d'}{d} = k, \tag{14}$$

für Wasser, wo $d = 1$, folgt

$$\frac{\log\mu - \log\mu_0}{a}\,d' = k. \tag{14a}$$

In dieser Formel ist unter μ weder die gewöhnliche Kompressibilität noch die von uns als mittlere Kompressibilität definierte zu verstehen; ebenso bedeutet a nicht den Prozentgehalt.

Ich glaube, dass man bis jetzt eben deshalb noch keine einfache Beziehung zwischen der Kompressibilität und der Konzentration gefunden hat, weil man erstere stets auf die Einheit der Volumina bezogen hat, während es meiner Meinung nach rationeller wäre, mit solchen Mengen zu rechnen, die gleiche Anzahl Moleküle enthalten.

In allen Abhandlungen der Physik und Chemie kommt das Wort Molekül so oft vor, dass man sich wundern darf, wie man davon bei den Untersuchungen der Kompressibilität keinen Gebrauch gemacht hat, während eben durch die Einführung dieser Bezeichnung die hier obwaltenden Verhältnisse, wie es scheint, sich am einfachsten hätten gestalten können: die Kompressibilität wäre dann nichts anderes, als die Verminderung der molekularen Zwischenräume, und um irgend ein diesbezügliches Gesetz aufzufinden, müsste man solche Volumina vergleichen, die gleiche Anzahl Moleküle enthalten.

Es ist klar, dass dieser neue Kompressibilitätskoëffizient, der sich auf Volumina von gleicher Molekülzahl bezieht und den wir als molekularen Kompressibilitätskoëffizienten μ bezeichnet haben, keine experimentell bestimmbare Grösse, wie es der mittlere Kompressibilitätskoëffizient c ist; man kann aber durch einfache Rechnung von einem zum anderen übergehen. Betrachten wir z. B. eine Wassermenge, deren Gewicht gleich 100 ist, so enthält diese $^{100}/_{18} = 5{\cdot}555$ Mol. Eine gleich grosse Menge einer $p\,^0/_0$igen Lösung eines Salzes, dessen Molekulargewicht gleich m ist, enthielt $\frac{p}{m}$ Mol dieses Salzes, wenn keine Dissociation vorhanden wäre; nehmen wir aber an[1]), dass der gelöste Stoff in der Lösung dissociiert ist, so beträgt dessen Molekülzahl

$$2\,\frac{p}{m},$$

und die des Wassers
$$\frac{100-p}{18};$$

im ganzen beträgt die Zahl der Mole in 100 g Lösung

$$2\,\frac{p}{m}+\frac{100-p}{18},$$

und in 100 ccm
$$\left(2\,\frac{p}{m}+\frac{100-p}{18}\right)d,$$

wenn d die Dichte der betreffenden Lösung ist.

---

[1]) Die Annahme, dass die Moleküle des gelösten Stoffes in zwei dissociiert sind, ist keine willkürliche. Durch diese Annahme werden die entsprechenden Formeln ausserordentlich einfach: sie ermöglicht die Darstellung der Kompressibilität als Funktion der Konzentration in einem Parameter, während ohne diese Annahme die genannten Formeln sehr kompliziert werden.

Ich will nicht diese Thatsache zu Gunsten der Ionentheorie deuten; sie kann ebensogut durch die Annahme, dass das Wasser aus Doppelmolekeln besteht, erklärt werden.



Die Grösse c entspricht z. B. 100 ccm, die wir jetzt als Einheit des Volums annehmen wollen, und da die Volumänderung proportional dem Volum ist, so ist μ gleich c multipliziert mit dem Volum, in welchem 5·555 Mol enthalten sind, das ist

$$\frac{\frac{100}{18}}{\left(2\frac{p}{m}+\frac{100-p}{18}\right)d};$$

folglich

$$\mu=\frac{\frac{100}{18}c}{\left(2\frac{p}{m}+\frac{100-p}{18}\right)d},$$

oder

$$\mu=\frac{100\,mc}{\left[(36-m)p+100\,\mathrm{m}\right]d}. \tag{15}$$

Um die Grösse a, die ich als Konzentration bezeichnet habe, zu definieren, habe ich mich der molekular-theoretischen Betrachtung bedient: ich habe sie so definiert, wie es Charpy[1]) in einer Abhandlung über Lösungen gethan hat, wo er durch Einführung einer analogen Grösse eine grosse Einfachheit erzielt hat. Ich bezeichne als Konzentration c das Verhältnis der Molekülzahl des gelösten Stoffes zur Gesamtzahl der Moleküle (des Salzes und Lösungsmittels). Betrachten wir z. B. eine p %ige Lösung, so sind in 100 g derselben

$$2\frac{p}{m} \text{ Mol Salz,}$$

$$\frac{100-p}{18} \text{ Mol Wasser,}$$

woraus

$$a=\frac{2\frac{p}{m}}{2\frac{p}{m}+\frac{100-p}{18}},$$

$$a=\frac{36\,p}{100\,m-p\,(m-36)}.$$

Es bleibt uns nur übrig, die Grössen μ und a für gewisse Salze

[1]) Ann. de Chim. et Phys. p. 5 (1893). Ich definiere die Konzentration ebenso wie Charpy, nur mit dem Unterschied, dass ich annehme, dass der gelöste Stoff sich dissociiert, während Charpy diese Annahme nicht machte, doch sind trotz diesem Unterschiede in den Definitionen die Werte für die Konzentration nur wenig verschieden.

zu berechnen und in Formel (14) einzusetzen, um zu sehen, ob sich letztere bewährt.

Ich habe Lösungen von 18 Salzen von verschiedener Konzentration untersucht. Ich habe gerade diese Salze gewählt, weil sie keine Affinität zum Wasser besitzen und mit diesem keine Hydrate bilden. Aus den 18 Lösungen greife ich die möglichst verschiedenen heraus, die Chlor-, Nitrat-, Sulfat-, resp. Karbonatsalze enthalten, und gebe in den folgenden Tabellen sämtliche Konstanten und die numerisch berechneten Werte.

%	a	d	c	μ	$\frac{\log \mu_0 - \log \mu}{a} d = k$
		Jodkaliumlösung. $m = 165{\cdot}6$.			
p			0·0000	0·0000	
0	0	1	4437	4437	
5	0·01131	1·038	4344	4355	0·7386
10	0·02358	1·078	4247	4275	0·7394
15	0·03694	1·120	4146	4197	0·7391
20	0·05154	1·366	4047	4115	0·7390
25	0·06757	1·218	3956	4038	0·7378
30	0·08523	1·271	3849	3958	0·7398
40	0·12658	1·396	3646	3802	0·7399
50	0·17857	1·546	3432	3647	0·7373
60·150	0·24715	1·737	3202	3483	0·7387
				Mittel	0·7388
		Natriumnitratlösung. $m = 85$.			
0	0	1	4437	4437	
5	0·02180	1·0332	4187	4173	1·2617
10	0·04494	1·0676	3918	3924	1·2660
20	0·09574	1·1418	3510	3475	1·2653
30	0·15363	1·2239	3118	3081	1·2621
40	0·22018	1·3155	2759	2726	1·2643
50·07	0·29810	1·4187	2430	2407	1·2635
				Mittel	1·2638
		Chlorkaliumlösung. $m = 74{\cdot}5$.			
0	0	1	4437	4437	
5	0·02480	1·0325	4149	4125	1·3182
10	0·05095	1·0658	3876	3835	1·3252
15	0·07857	1·1004	3624	3570	1·3222
20	0·10774	1·1361	3390	3328	1·3170
23·97	0·13220	1·1654	3208	3142	1·3207
				Mittel	1·3206



%	a	d	c	μ	$\frac{\log \mu_0 - \log \mu}{a} d = k$
		Ammoniumsulfatlösung. $m = 132$.			
0	0	4	4437	4437	
10	0·02941	1·0575	3958	4036	1·4773
20	0·06383	1·1149	3479	3652	1·4766
30	0·10465	1·1724	3006	3279	1·4711
40·112	0·15445	1·2290	2522	2897	1·4726
					Mittel 1·4744
		Chlornatriumlösung. $m = 58·4$.			
0	0	1	4437	4437	
2	0·01242	1·0145	4258	4229	1·7005
5	0·03142	1·0362	4003	3939	1·7057
8	0·05087	1·0585	3767	3672	1·7099
11	0·07079	1·0810	3552	3431	1·7048
14	0·09120	1·1038	3348	3205	1·7093
17	0·11210	1·1270	3165	3004	1·7024
20	0·13353	1·1511	2991	2815	1·7037
23	0·15550	1·1758	2828	2638	1·7070
26·22	0·17970	1·2029	2669	2467	1·7063
					Mittel 1·7055
		Natriumkarbonatlösung. $m = 106$.			
0	0	1	4437	4437	
5	0·01756	1·0525	3777	3712	4·6463
9	0·03249	1·0950	3328	3232	4·6387
14·028	0·05251	1·1498	2842	2724	4·6391
					Mittel 4·6413

Die Werte k in den angeführten Beispielen sind für Lösungen ein und desselben Salzes bis auf $^1/_{800}$ und in einigen Fällen sogar auf $^1/_{700}$ konstant. Dasselbe gilt für zwölf andere untersuchte Lösungen; folglich drückt Formel (14) vollständig die Resultate aus.

II. Einfluss der Natur des gelösten Stoffes.

Wir haben oben gesehen, dass Formel (14) vollständig genügt für die Darstellung der Änderungen der Kompressibilität einer Lösung mit deren Konzentration, wobei die Konstante k mit der Natur des Salzes variiert; es wäre noch ein allgemeiner Ausdruck für die Änderungen dieser Konstanten aufzusuchen, um die genannte Formel zu vereinfachen. Man kann aber schon von vornherein behaupten, dass ein solcher Ausdruck für k sicher nicht vorhanden sei, weil es überhaupt keine cha-

rakteristischen Konstanten für flüssige Lösungen giebt. Der Prozentgehalt ist für eine Lösung nicht charakteristisch, weil er für Lösungen beliebiger Salze in beliebigen Lösungsmitteln derselbe bleiben kann. Dasselbe gilt für die Dichte und den Brechungsindex, weil diese für ein und dasselbe Salz mit der Konzentration sich ändern. Es ist bewundernswert, dass man bis jetzt so viel mit Lösungen sich beschäftigt hat, ohne irgend eine Konstante aufzusuchen, auf die man die Resultate beziehen könnte, während eben diese von fundamentaler Wichtigkeit ist: ich erinnere nur daran, dass die Fortschritte der Physik stets durch den Gebrauch zweckmässiger Konstanten bewirkt worden sind. Die Idee der Konstanz der Kräfte, die wir Galilei verdanken, gestattete die Entdeckung der Gesetze der Schwere; die Einführung in die Alchemie des Begriffs der Konstanz der Masse schuf die moderne Chemie. „So sehen wir, dass die geschichtliche Entwicklung der wissenschaftlichen Anschauungen sich immer an die Entdeckung und Herausarbeitung solcher Invarianten knüpft; in ihnen veranschaulichen sich die Meilensteine des Erkenntnisweges, den die Menschheit gegangen ist.“ [1])

Ich habe mich deshalb vor allem bemüht, eine charakteristische Konstante für Lösungen ausfindig zu machen.

Konstanten der Lösungen. Als charakteristische Konstante für eine Lösung von gegebener Konzentration könnte wohl die Volumkontraktion beim Auflösen betrachtet werden, d. h. der Unterschied der Gesamtvolumina des Lösungsmittels und des zu lösenden Salzes vor und nach der Auflösung; es ist das die Änderung der Volumenergie, die wir berechnen wollen. Nennen wir den Prozentgehalt p, die Dichte des Salzes im festen Zustande D, die Dichte des Lösungsmittels δ und die der Lösung d, so ist das Volum der Salzmenge p im festen Zustande $\frac{p}{D}$, das Volum der $(100-p)$ g des Lösungsmittels $\frac{100-p}{\delta}$; das Volum der zur Bildung von 100 g Lösung nötigen Stoffe beträgt mithin vor dem Auflösen

$$\frac{p}{D}+\frac{100-p}{\delta},$$

und nach dem Auflösen $\frac{100}{d}$; der Volumunterschied infolge des Auflösens

$$\frac{p}{D}+\frac{100-p}{\delta}-\frac{100}{d},$$

oder

$$p\left[\frac{1}{D}-\frac{1}{\delta}+\frac{100}{p}\,\frac{d-\delta}{d\delta}\right].$$

---

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. 18, 307. 1895.

Der Ausdruck in den Klammern ist vom Gewichte des aufgelösten Salzes unabhängig, da das Glied $\frac{100}{p}$, welches das Verhältnis der Gewichte der Lösung und des gelösten Salzes, d. h. den reziproken Wert des Prozentgehaltes ausdrückt, von der absoluten Menge des in Rede stehenden Salzes unabhängig ist; der genannte Ausdruck für die Konzentration beim Auflösen eines Salzes ist somit ganz allgemein und für eine Lösung von gegebener Konzentration charakteristisch. Ich bezeichne diese Grösse durch s und nenne sie Lösungskontraktion

$$s = \frac{1}{D} - \frac{1}{\delta} + \frac{100}{p}\,\frac{d-\delta}{d\delta}.$$

Die Grösse s ändert sich jedoch mit der Konzentration; die Änderung ist für einige Lösungen gering, für andere sehr beträchtlich und jedenfalls ganz allgemein, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist:

Salze	Prozentgehalt p	s berechnet bei 20°	Nach Formel	σ bei 20°
$NaCl$	10	+ 0·159	„	
	20	0·1325	„	+ 0·185
	26	0·120	„	
Na_2CO_3	5	+ 0·403	„	
	10	0·361	„	+ 0·450
	14	0·334	„	
$Pb(NO_3)_2$	4	+ 0·0280	„	
	10	0·0263	„	
	16	0·0244	„	+ 0·029
	36	0·0198	„	
$(NH_4)_2SO_4$	10	+ 0·1120	0·1120	
	20	0·0835	0·0835	
	30	0·0583	0·0577	+ 0·1432
	40	0·0343	0·0347	

Die Kontraktion kann also nicht als charakteristische Konstante für Lösungen eines gegebenen Salzes gelten, da sie mit der Konzentration variiert.

Wir wollen aber gleich bemerken, dass die Kontraktion sich mit abnehmender Konzentration einem endlichen Werte nähert. In der That, tragen wir die in der Tabelle gegebenen Werte in ein Koordinatensystem auf, indem wir als Abscissen die Konzentrationen und als Ordinaten die Kontraktionen wählen, so erhalten wir für Chlornatrium-, Natriumkarbonat- und Bleinitratlösungen Kurven, die fast geradlinig verlaufen (Fig. 13) und nahe an die Anfangsordinate kommen. Durch Verlängerung der Kurven erhalten wir die Werte für die Kontraktion der entsprechenden unendlich verdünnten Lösungen.

Für die Ammoniumsulfatlösung verläuft die Kurve zu steil, um durch ihre Verlängerung den Wert der Anfangsordinate mit Sicherheit erhalten zu können; man kann aber die Resultate vollkommen durch eine parabolische Formel ausdrücken und letztere dann extrapolieren. Diese Formel lautet $c = -mp + np^2 + s$,

wo

$$m = 3{\cdot}26313$$
$$n = 3{\cdot}26313$$
$$s = 1{\cdot}43254;$$

daraus folgt der Wert der Anfangsordinate gleich 0·1432.

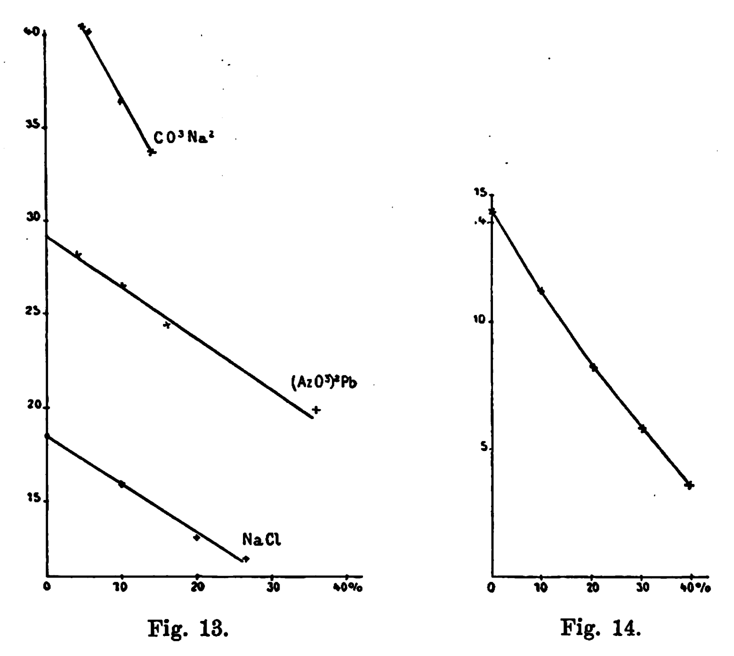


Fig. 13. Fig. 14.

Wir erhalten somit für die Kontraktion beliebiger Lösungen einen von 0 verschiedenen und mit der Natur des gelösten Stoffes sich ändernden Wert, der als charakteristische Konstante angesehen werden kann. Da ich später mehrmals diese Grösse zu erwähnen habe, so möchte ich sie der Kürze wegen mit einem besonderen Namen belegen; ich schlage dafür den Namen molekulare Anfangskontraktion vor und bezeichne sie durch σ.

Ich berechnete die molekulare Anfangskontraktion für 18 Gruppen von Lösungen, deren Kompressibilität ich untersucht habe, und stellte in der folgenden Tabelle diese Zahlen mit den entsprechenden Werten der Konstante k aus Formel (14) zusammen.

Gelöste Salze	Mol.-Gew.	Löslichkeit in Wasser	k	σ
NH_4NO_3	80·0	60	0·322	— 0·016
CdJ_2	364·7	50	0·416	— 0·012
NH_4Cl	53·4	26	0·522	— 0·009
$Pb(NO_3)_2$	330·4	36	0·668	+ 0·029
KJ	165·6	40	0·738	0·058
KBr	118·9	50	1·064	0·095
KNO_3	101·4	21	1·112	0·112
$Fe_2(SO_4)_3$	399·8	60	1·107	0·100
$NaNO_3$	85	50	1·263	0·110
KCl	74·5	25	1·322	0·135
$NaBr$	102·8	50	1·449	0·141
$(NH_4)_2SO_4$	132	50	1·474	0·143
K_2CrO_4	194·2	40	1·502	0·163
$NaCl$	58·4	26	1·701	0·185
$CuCl_2$	134·1	40	1·849	0·215
K_2CO_3	138·2	50	3·662	0·392
Na_2CO_3	106	14	4·638	0·450
		in Alkohol		
CdJ_2	364·7	21	0·30	— 0·029

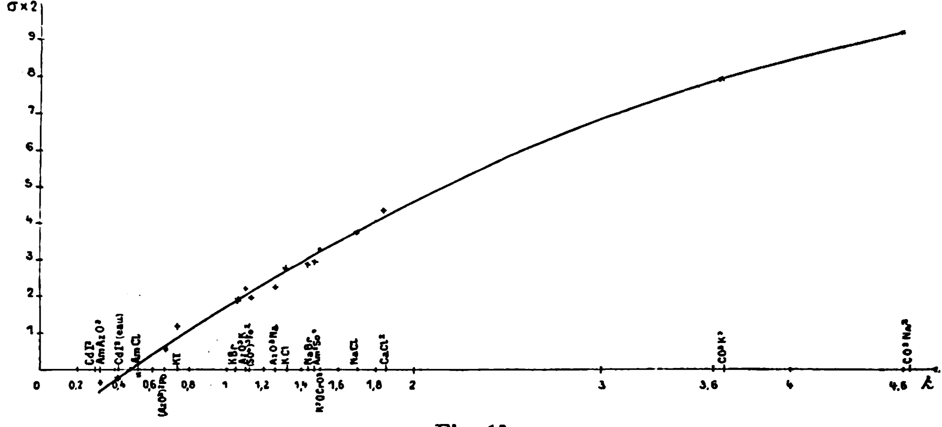


Fig. 15.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die molekulare Anfangskontraktion und die Konstante k beide in gleichem Sinne sich ändern[1]);

[1]) Aus einer Arbeit von Forch (Ann. der Physik und Chemie 5, 117. 1895) folgt, dass in dem von ihm untersuchten Temperaturintervall zwischen 0° und 40° die Ausdehnung der wässerigen Lösungen um so grösser ist, je grösser die Konzentration; wir haben aber oben gesehen, dass die Änderung der Kompressibilität der genannten Lösungen mit der Konzentration langsamer bei 40° als bei 20° folgt, so dass die Konstante k aus Gleichung (14) einen kleineren Wert bei 40° hat, als bei 20°.

tragen wir, wie in Fig. 15, diese Werte k als Abscissen und die molekulare Anfangskontraktion als Ordinaten auf, so sehen wir, dass beide Grössen miteinander stetig verbunden sind.

Sämtliche Punkte liegen sehr nahe auf einer Kurve; die Abweichungen, die übrigens sehr gering sind, sind auf die unvermeidlichen Versuchsfehler zurückzuführen, die, obwohl an und für sich, wie gesagt, sehr gering und auf den ersten Anblick zu vernachlässigen wären, doch die Werte von σ sehr beeinträchtigen.

Die Kurve in Fig. 14 kann auch durch eine empirische Formel ausgedrückt werden; ich habe folgende Formel als am besten passende gefunden:

$$\sigma \doteq \lambda (k - 0{\cdot}48) - \nu (k - 0{\cdot}48)^2, \qquad (16)$$

wo

$$\lambda = 1{\cdot}7067,$$
$$\nu = 0{\cdot}15024.$$

Folglich, sind die Dichten eines Salzes im festen Zustande und seiner Lösungen bekannt, was fast für alle Salze bei gewöhnlicher Temperatur der Fall ist, so kann man zunächst seine molekulare Anfangskontraktion berechnen, dann die Konstante k (Formel (16)), den Wert μ (Formel (14)) und den Wert c der mittleren Kompressibilität, so dass letztere mit den gewöhnlich bekannten Konstanten verbunden ist.

III. Einfluss der Natur des Lösungsmittels.

Infolge der geringen Löslichkeit der Salze in Alkohol, konnten wir nur eine Gruppe dieser Lösungen untersuchen, nämlich die des Jodkadmiums. In der letzten Tabelle sind die Resultate, die sich auf diese Lösungen beziehen, gleichzeitig mit denen der wässerigen Lösungen angeführt: die von uns angewendeten Gleichungen tragen somit auch der Natur des Lösungsmittels Rechnung. Übrigens sind noch neue Versuche anzustellen, um das erhaltene Resultat und dessen Unabhängigkeit von der Natur des Lösungsmittels allgemein behaupten zu dürfen.

Andererseits ist die Ausdehnung eines Lösungsmittels in der Nähe seiner kritischen Temperatur geringer, als die einer Lösung; daraus geht hervor, dass die molekulare Anfangskontraktion um so grösser, je höher die Temperatur ist und im Einklang mit den Änderungen der Kompressibilität sehr grosse Werte erreichen kann, wie aus den hier folgenden Zahlen zu sehen ist:

Kompressibilität alkoholischer Resorcinlösungen in $^1/_{10000000}$ bei 230° und 100 Atmosphären:

0%	1·145%	2·075%	9·595%
29448	17762	15040	9581

Die Konstanten k und σ ändern sich folglich stets in einem Sinne.

Resultate.

Der Unterschied zwischen der kritischen Temperatur einer Lösung und der seines Lösungsmittels hängt nur von der Molekülzahl des gelösten festen Stoffes und nicht von dessen chemischer Natur ab.

Flüssigkeiten und die aus ihnen, als Lösungsmittel hergestellten Lösungen gehorchen dem Gesetze der übereinstimmenden Zustände; die wahre[1]) Kompressibilität bei der Temperatur t und dem Druck p ist durch die Formel gegeben:

$$\gamma = \frac{a - b\dfrac{p}{\pi}}{\dfrac{\theta - t}{273 + t} + d\,\dfrac{p - \pi}{\pi}}.$$

Wasser und wässerige Lösungen weisen bei gewöhnlicher Temperatur eine Anomalie auf.

Bei einer gegebenen Temperatur ist die Kompressibilität der Lösungen durch die Gleichung gegeben:

$$\frac{\log \mu_0 - \log \mu}{a}\,\frac{d'}{d} = k;$$

hier sind:

μ_0 und d die Kompressibilität, resp. die Dichte des Lösungsmittels;
μ und d' die molekulare Kompressibilität, resp. die Dichte der Lösung;
a die molekulare Konzentration;
k eine Konstante, die mit der molekularen Anfangskontraktion σ durch die Gleichung

$$\mu = 1{\cdot}7067\,(k - 0{\cdot}48) - 0{\cdot}15024\,(k - 0{\cdot}48)^2$$

verbunden ist.

---

[1]) Siehe die Definition Seite 406.

Ueber Gleichgewichte von Lösungen dreier Komponenten. Anwendung der Phasenregel auf das System: β-Naphtol, Pikrinsäure und Benzol.

Von

B. Kuriloff.

(Mit 5 Figuren im Text.)

Prof. H. W. Bakhuis Roozeboom hat im Jahre 1894[1]) alle möglichen Fälle der Gleichgewichtsverhältnisse für Systeme dreier und mehrerer Komponenten theoretisch behandelt. Die vielen Untersuchungen der letzten Zeit über wasserhaltige Doppelsalze gehören zu diesem Gebiete der Gleichgewichtsfälle und finden ihre Erklärung in der erwähnten Theorie. Solche sind z. B. die Untersuchungen von van der Heide[2]), Meyerhoffer[3]) und besonders von Prof. H. W. Bakhuis Roozeboom und F. A. H. Schreinemakers[4]). In der letzten Abhandlung haben die Verfasser auf dem Beispiele der Systeme, die aus Wasser, Chlorwasserstoff und Eisenchlorid erbaut sind, viele interessante und früher unbekannte Einzelheiten nachgewiesen und besonders den Übergang von verschiedenen Gleichgewichten klargestellt.

In allen untersuchten Fällen kamen zwei Umstände vor, die die Lösung der Aufgaben erschwerten und die Untersuchung der Gleichgewichte nicht vollständig werden liessen. Diese zwei Umstände sind: 1. nicht alle Komponenten besitzen leicht erreichbare Schmelztemperaturen und 2. es treten zu viele feste Phasen auf. Zur Vermeidung dieser beiden Umstände habe ich mich der Untersuchung der Gleichgewichte zwischen organischen Stoffen zugewandt.

Ich habe in meiner früheren Abhandlung[5]) schon bewiesen, dass die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Pikrinsäure, β-Naphtol und Benzol

---

[1]) Diese Zeitschrift 15, 147; vergl. Rijn van Alkemade, Diese Zeitschrift 11, 289 (1893).

[2]) Diese Zeitschr. 12, 416.

[3]) Diese Zeitschr. 5, 97.

[4]) Diese Zeitschr. 15, 588.

[5]) Diese Zeitschr. 23, 673.

in der Kombination von zwei Stoffen ziemlich einfach sind, und daher konnte man keine besonderen Komplikationen in den Gleichgewichtsverhältnissen dieser drei Stoffe zusammen erwarten. Die leichterreichbaren Schmelztemperaturen der Komponenten lassen auch diese Stoffe als geeignetes Material für solche Untersuchung erscheinen.

Binäre feste Phasen.

Ich habe in meiner früheren Arbeit bewiesen, dass Benzol eine Verbindung mit Pikrinsäure, Benzolpikrat und Pikrinsäure eine solche mit β-Naphtol, nämlich Naphtolpikrat bildet. Diese zwei Verbindungen können als feste Phasen auftreten. Benzolpikrat hat eine Schmelz- und gleichzeitige Umwandlungstemperatur bei 84·3°, β-Naphtolpikrat hat die Schmelztemperatur bei 157° und einen Umwandlungspunkt von der Seite des β-Naphtols bei 111° und von derjenigen der Pikrinsäure bei 116°[1]). Diese zwei binären festen Phasen werden wir in folgender Betrachtung mit den Buchstaben BP und NP, Benzol durch B, Pikrinsäure durch P und β-Naphtol durch N bezeichnen.

Wenn man zur Lösung der Pikrinsäure in Benzol β-Naphtol zufügt, dann erhält man eine rotgefärbte Lösung von NP. Die Benzollösung, welche äquivalente Mengen Pikrinsäure und β-Naphtol enthält, lässt beim Abdampfen des Benzols die nadelförmigen Krystalle von NP ausfallen. Besonders gut gebildete Krystalle dieser Verbindung bekommt man beim Abkühlen einer heiss gesättigten Benzollösung. Die Existenz der binären festen Phasen ist also durch die vorige Untersuchung vollständig festgestellt, aber die Frage, ob eine ternäre feste Phase auftreten kann, steht noch offen. Auf Grund der Eigenschaften von NP und BP lässt sich diese Frage erledigen, indem man die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen NP und Benzol untersucht; auch die Löslichkeitskurve kann ziemlich sichere Antwort auf die Frage geben.

Die Untersuchung der Löslichkeit wurde vom Schmelzpunkte einer Phase (Benzol) bis zu dem der anderen (NP) ausgeführt. Die folgende Tabelle giebt die Resultate der Bestimmungen an und zwar bedeutet die erste Spalte die Menge des NP in g, die zweite die des B, die dritte die Menge von NP in Molen auf 100 (NP + B) und die vierte die entsprechenden Temperaturen, bei welchen die betreffenden Lösungen eben mit dem Bodenkörper gesättigt sind.

---

[1]) Diese Zeitschr. 23, 673.

Nr.	I.	II.	III.	IV.
1.	—	—	100	157·0
2.	2·1278	0·1152	79·3	148·4
3.	1·1297	0·0927	71·8	145·2
4.	1·2738	0·1700	61·1	137·4
5.	1·2402	0·2300	54·1	134·5
6.	0·7562	0·1328	51·8	136·2
7.	1·3842	0·2969	49·3	134·2
8.	1·0188	0·3430	38·3	126·8
9.	1·1734	1·0366	19·2	111·6
10.	1·0873	1·7801	11·2	102·0
11.	0·3901	8·4301	0·95	29·5
12.	1·3290	21·8000	0·48	4·64
13.	—	100	—	5·02

Es wurden bei den Versuchen 1—10 gewogene Mengen der beiden Substanzen in kleine Glaskugelröhren eingeschmolzen und die Temperatur beobachtet, bei der die letzten Krystalle verschwanden. Der Versuch Nr. 11 giebt die Zusammensetzung einer durch Rühren, eventuell Schütteln gesättigten Lösung von NP in B. Die Resultate der Versuche in Nr. 12 und Nr. 13 sind nach der Beckmannschen Gefrierpunktserniedrigungsmethode erhalten.

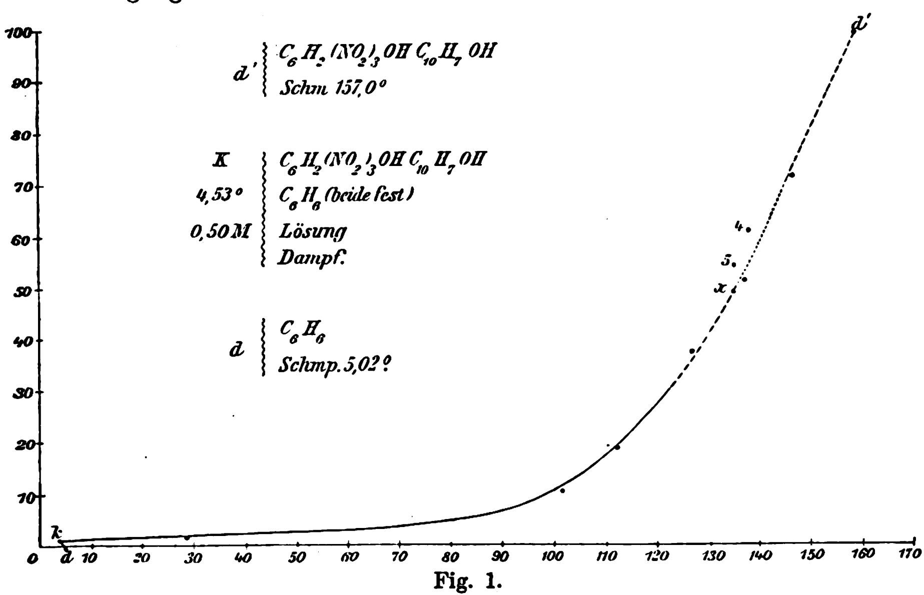


Fig. 1.

Die Kurve *d′kd* in Fig. 1 stellt die erhaltenen Resultate graphisch dar, wobei die Abscissen Temperaturen und die Ordinaten die Daten der Spalte II bedeuten. Der Zweig *dk* ist eine Schmelzkurve von B



beim Zufügen von PN. Der Punkt *k* ist ein Quadrupelpunkt, wo B fest und noch eine feste Phase der Kurve *kxd'* neben Lösung und Dampf koëxistieren muss. Die Kurve *kxd'* scheint eine kleine Änderung der Richtung in der Nähe von *x* anzuzeigen (nämlich die Punkte 4 und 5 liegen zu weit links von der Kurve) und daher kann man nicht ohne Kontrollversuche schliessen, dass auf dem Zweige *kxd'* PN als eine feste Phase koëxistiert, obgleich die kleine Verschiebung der Punkte 4 und 5 Versuchsfehlern zugeschrieben werden kann, besonders hier, wo man mit tief gefärbten Flüssigkeiten zu thun hat, so dass die Beobachtung der Temperatur, bei der die letzten Krystalle verschwinden, ziemlich erschwert ist. Der Kontrollversuch wurde auf dieselbe Weise wie früher bei P und B[1]) ausgeführt. Die gewogene Menge NP wurde mit überschüssigem B in ein Glasrohr, das mit zwei Kugeln an den Enden versehen war, hineingethan und das gewonnene Gemisch bei der betreffenden Temperatur zum Schmelzen gebracht. (Das ganze Rohr hatte dabei dieselbe Temperatur.) Nach dem Abkühlen und Auskrystallisieren der festen Phase wurde das Rohr zentrifugiert, wodurch die Lösung in das andere Ende des Rohrs abgeschleudert und so der Bodenkörper abgetrennt wurde. Die Resultate dieses Versuchs sind folgende: Es wurde zuerst in das Rohr genommen P 1·6875 g, N 1·0691 g und B 0·7077 g, was der Zusammensetzung P : N : B = 1 : 1·006 : 1·23 entspricht. Der Bodenkörper enthielt nach der Analyse (die Methode der Analyse der Gemische aus P, N und B wird weiter beschrieben werden):

P 0·8118 g N 0·4952 g B 0·1048 g,

und die Lösung enthielt:

P 0·8743 g N 0·5815 g B 0·6010 g.

Die Zusammensetzungen des Bodenkörpers und der Lösung sind durch diese Zahlen bestimmt und zwar enthält

1. der Bodenkörper P:N:B = 1·02:1·00:0·39 und
2. die Lösung P:N:B = 1·00:1·06:2·02.

Aus diesen Zahlen folgt, dass der Bodenkörper nichts anderes als NP ist, da die kleine Menge Benzol ohne Zweifel (vergl. BP in der vorigen Abhandlung S. 678) von der nicht vollständig abgetrennten Lösung herrührt.

Wenn wir uns jetzt unserer Kurve *kdxd'* zuwenden, so können wir schon ganz sicher sein, dass auf dem Zweige *kxd'* NP als eine feste Phase auftritt. Im Punkte *k* haben wir also ein Gleichgewicht

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 678.

zwischen NP (fest), B (fest), Lösung und Dampf. Vom Punkte *k* an verschwindet eine feste Phase, nämlich B, und längs der Kurve *kxd*, für vollständiges Gleichgewicht zwischen NP (fest), Lösung und Dampf, gelangen wir zu dem Punkt *d'*, der den Schmelzpunkt von NP darstellt. Der Punkt *k* liegt etwa bei 4.53° und der Zusammensetzung 0.5 Mol. NP auf 100 (NP + B). Was den Verlauf der Kurve *dkxd'* betrifft, so steht er am nächsten derjenigen der Kurve $d_1 kod$ von N und B [1]).

Die beschriebenen Versuche lassen uns also im allgemeinen schliessen, dass im Falle der Gleichgewichte zwischen N, P und B nur zwei binäre feste Phasen, NP und BP, und keine ternären festen Phasen auftreten können.

Isothermen für 135° und für 120°.

Für das Studium der Gleichgewichtsverhältnisse zwischen drei Stoffen, wie sie hier vorliegen, ist es notwendig, in erster Linie die Lage der Isotherme festzustellen. Für die graphische Darstellung nehmen wir nach Prof. H. W. Bakhuis Roozeboom [2]) ein gleichschenkliges Dreieck, auf dessen Seiten die Systeme von zwei Stoffen und in dessen Innerem die von drei Stoffen zum Ausdruck kommen, indem die Summe der Zahl der Mole der betreffenden Stoffe immer gleich 100 gesetzt und die Gehalte in den Richtungen zu den Eckpunkten die Komponenten darstellen, parallel zu den Seiten des Dreiecks abzumessen sind.

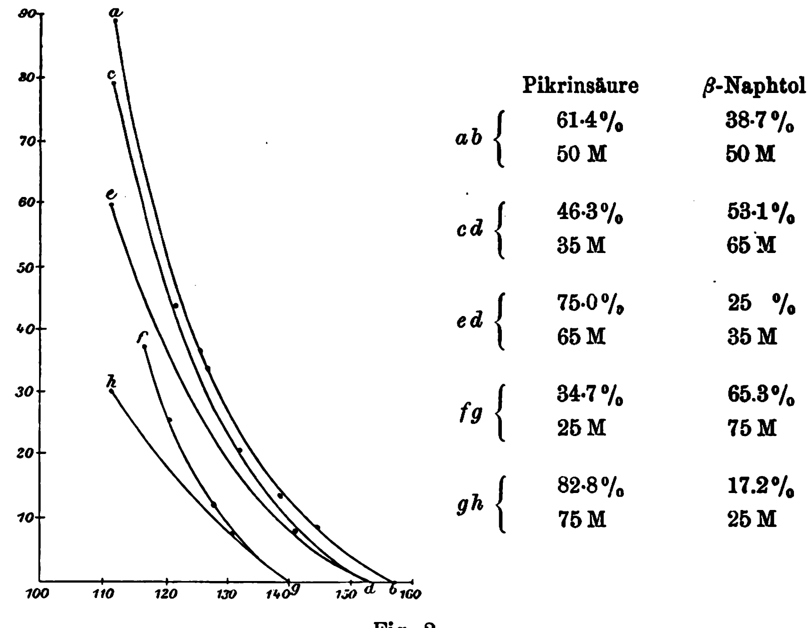
Auf solche Weise haben wir für unseren Fall das Dreieck *BNP* (Fig. 3, S. 452). Der Punkt *B* entspricht dem Gehalte von 100 Mol. Benzol auf 100 Mol. B + N + P, also in diesem Punkte N = 0 und P = 0. Der andere beliebige Gehalt an B wird in der Richtung zum Punkt *B* von *N* und *P* abgelesen. Der Punkt *N* stellt die Zusammensetzung des Gemisches dar, welches aus 100 Mol. β-Naphtol und 0 Mol. Benzol und Pikrinsäure besteht. Jeder Punkt auf der Linie *PN* wird eine Zahl, z. B. *m* Mol. β-Naphtol geben, 100—*m* Mol. Pikrinsäure und 0 Mol. Benzol u. s. f. Der Punkt *P* entspricht 100 Molen Pikrinsäure auf 100 Mol. B + P + N (in diesem Punkte ist N = 0 und B = 0). Jeder beliebige Gehalt an Pikrinsäure wird in der Richtung von *N* und *B* zu *P* abgelesen.

Ich habe bereits erwähnt, dass im Falle der Gleichgewichte zwischen B, P und N nur zwei binäre feste Phasen auftreten, nämlich

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 683. [2]) Diese Zeitschr. **15**, 147.



Benzolpikrat und β-Naphtolpikrat. Der Punkt, der der Zusammensetzung von β-Naphtolpikrat entspricht, liegt der Voraussetzung gemäss auf der Linie NP und zwar gerade in der Mitte; ganz analogerweise entspricht der Punkt BP auf der Linie BP der Zusammensetzung des Benzolpikrats.



	Pikrinsäure	β-Naphtol
ab	61·4 %	38·7 %
	50 M	50 M
cd	46·3 %	53·1 %
	35 M	65 M
ed	75·0 %	25 %
	65 M	35 M
fg	34·7 %	65.3 %
	25 M	75 M
gh	82·8 %	17.2 %
	75 M	25 M

Fig. 2.

Betrachten wir zuerst das Gebiet, welches sich nach oben vom Punkte NP ausbreitet. Der Punkt NP entspricht der Schmelztemperatur von NP, d. h. 157°, das ist dem Punkte e auf der Kurve $d'k'lkd$, welche die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen P und N darstellt (diese Zeitschr. **23**, 675). Der letzte Punkt, in welchem PN neben N koëxistiert, liegt bei der Temperatur 116° und beim Gehalte 6 M. Pikrinsäure. Das ist der Punkt k' auf der Kurve für NP (S. 675) und der Punkt Q auf der Linie NP des Dreiecks. Ganz analog ist der kryohydratische Punkt k (S. 675), wo NP zum letztenmal neben der Lösung auftritt, durch den Punkt D im Dreieck dargestellt, dessen Gehalt 91 Mol. Pikrinsäure und der Temperatur 111° entspricht.

Diese zwei Punkte D und Q haben besondere Bedeutung. Der Punkt Q entspricht, wie erwähnt, der Temperatur 116°. Jede Isotherme für NP, welche einer höheren Temperatur als 116° entspricht, wird die Linie PN des Dreiecks von beiden Seiten NP erreichen. Jede andere

Isotherme mit niedrigerer Temperatur wird schon eine Isotherme für β-Naphtol treffen und die Isothermen für PN zwischen 116°—111° werden von einer Seite die Isothermen für N treffen und von der anderen die Linie *NP* erreichen. Bei der Temperatur von 111° wird schon die Isotherme für NP der Isotherme für Pikrinsäure begegnen.

Beide Isothermen für 135° und für 120° werden nach dieser Betrachtung die Linie *NP* von beiden Seiten des Punktes *NP* erreichen. Die Punkte, welche dieser Temperatur entsprechen und auf der Linie *NP* liegen, sind durch die Kurve *dk'lkd* (S. 675) gegeben. Die Ausdehnung der Isotherme kann durch die nämlichen Punkte der Kurve Fig. 1 bestimmt werden und auf solche Weise bekommen wir für die Isotherme von 135° die Punkte *A*, *C* und *H* und für die Isotherme von 120° die Punkte *A'*, *C'* und *H'*. Aber diese Zahl der Punkte ist nicht genügend, um nähere Kenntnisse des Verlaufs der Kurven zu gewinnen; man muss dazu noch eine genügende Zahl von Löslichkeitsbestimmungen machen. Wenn es möglich wäre, auf gewöhnliche Weise die gesättigten Lösungen bei den betreffenden Temperaturen herzustellen und zu analysieren, so wäre die Erledigung dieser Frage ziemlich einfach. Hier aber, bei so hohen Temperaturen, kann man nur mit der Substanz in zugeschmolzenen Röhren arbeiten, d. h. die Temperaturen bestimmen, bei welchen die letzten Krystalle des Gemisches, welches aus den gewogenen Mengen der Komponenten zusammengestellt ist, vollständig verschwinden. Diese letzte Methode verursacht eine zweite Schwierigkeit: man kann nicht solche Gemische vorbereiten, die gerade eine bestimmte Schmelztemperatur, nämlich 135° oder 120° haben.

Es wurde für die Bestimmung der Löslichkeit in diesem Falle folgende Methode angewandt. Man nimmt ein Gemisch von N und P von bestimmter Zusammensetzung, fügt bei verschiedenen Versuchen fortwährend wachsende Mengen von B zu und bestimmt die Temperaturen, bei welchen die letzten Krystalle verschwinden. Man bekommt auf diese Weise die Zahlen für die Löslichkeit dieses Gemisches in Benzol.

Die Resultate dieser Löslichkeitsbestimmungen in Benzol z. B. für das Gemisch *a* Gewichtsprozent P und *b* Gewichtsprozent N stellen wir graphisch dar, wobei die Abscissen die Temperaturen und die Ordinaten die Gewichtsmenge von B auf 100 Gewichtsteile von (P + N) angeben. Die Punkte für die Temperaturen 135° und 120° können wir jetzt nach dieser Kurve interpolieren und bekommen eine Zusammensetzung, die in Gewichtsprozenten ausgedrückt ist. Von diesen Zahlen kann man dann zur gewöhnlichen Darstellung der Resultate in Molen auf 100 Mol. (N + B + P) übergehen. Es wurde z. B. folgende Zusammensetzung der



Lösung aus der Kurve erhalten $P-a$, $N-b$ und $B-c$ Gewichtsteil. Die Zahl der Mole wird durch Dividieren mit den Molekulargewichten, nämlich a', b' und c' gegeben. Es bleibt nur jetzt a', b' und c' auf Annahme $a'+b'+c'=100$ umzurechnen und die auf solche Weise erhaltenen Zahlen a'', b'' und c'' dienen ohne weiteres zur Zeichnung der Isotherme in unserem Dreieck.

Jede solche Löslichkeitskurve giebt nur einen Punkt für die Isotherme von 135°, event. 120°, wodurch die Arbeit allerdings etwas umständlich wird.

Es ist hier noch eine Bemerkung beizufügen. Bei allen Versuchen mit einem beliebigen Gemische ist angenommen, dass dieselbe feste Phase auftritt, für welche man die Isotherme zu konstruieren sucht. Das kann in diesem Falle sicher angenommen werden, da nämlich die betreffende Isotherme für NP der Isotherme für eine andere feste Phase P und N nicht nahe liegt.

Die folgenden Serien der Versuche geben die Möglichkeit, die genügende Zahl von Punkten zu ermitteln.

1. Serie. Es wurde die Zusammensetzung des Gemisches 1 Mol. Pikrinsäure auf 1 Mol. β-Naphtol, also 61·4 Gewichtsprozent P und 38·6 Gewichtsprozent N genommen.

Die Tabelle stellt die Resultate der Versuche dar und zwar enthält die erste Spalte die Menge des Gemisches in g, die zweite die des Benzols, die dritte die Menge des Benzols auf 100 Gewichtsteile N + P berechnet und die vierte die entsprechenden Temperaturen, bei welchen die letzten Krystalle des Gemisches verschwinden.

Nr.	I.	II.	III.	IV.
1.			0	157·0
2.	2·1278	0·1152	5·41	148·4
3.	1·1297	0·0927	8·21	145·2
4.	1·2738	0·1700	13·31	137·4
5.	0·7562	0·1328	17·54	136·2
6.	1·2402	0·2300	18·54	134·5
7.	1·3842	0·2969	21·44	134·2
8.	1·0188	0·3430	33·67	126·8
9.	1·1734	1·0366	88·34	111·6

Diese Zahlen geben die Kurve *ab* (Fig. 3), die folgende Werte für 135° und für 120° interpolieren lässt:

In den nachstehenden kleinen Tabellen bedeuten die horizontalen Spalten I Gewichtsteile, II die Zahl der Mole, III die Zahl der Mole

auf 100 Mole (Pikrinsäure + β-Naphtol + Benzol) berechnet; in den vertikalen Spalten stehen unter P die Daten für Pikrinsäure, unter N die für β-Naphtol und unter B die für Benzol.

		P	N	B
135°	I.	61·4	38·6	18·25
	II.	0·268	0·268	0·234
	III.	34·8	34·8	30·4
120°	I.	61·4	38·6	55·0
	II.	0·268	0·268	0·705
	III.	21·6	21·6	56·8

2. Serie. Die Zusammensetzung des Gemisches entspricht etwa 35 Mole Pikrinsäure und 65 Mole β-Naphtol, nämlich 46·3 % Pikrinsäure und 53·7 % β-Naphtol. Zur Bestimmung der Punkte für 135° und für 120° kann die Löslichkeitskurve für diese Phase eine kleinere Ausdehnung haben und daher sind für die Zeichnung der Kurve folgende Versuche genügend. (Die Bedeutung der Spalten ist dieselbe wie die der vorigen auf S. 448).

Nr.	I.	II.	III.	IV.
1.	—	—	0	150·8
2.	1·7794	0·1243	0·98	141·8
3.	1·2130	0·2524	20·8	131·0
4.	0·9193	0·4020	43·72	120·5
5.	0·9068	0·7060	77·85	112·9

Die Kurve *cd*, die nach diesen Daten konstruiert ist (Fig. 2) hat folgende Werte für die Isotherme bei 135° und 120° gegeben:

135°	I.	46·3	53·7	16·0
	II.	0·202	0·373	0·205
	III.	25·9	47·8	26·3
120°	I.	46·3	53·7	47·0
	II.	0·202	0·373	0·603
	III.	17·1	31·7	51·2

3. Serie. Die Zusammensetzung des Gemisches entsprach etwa 65 Mol. Pikrinsäure auf 35 Mol. β-Naphtol, nämlich 75 % Pikrinsäure und 25 % β-Naphtol. Die folgenden Zahlen sind erhalten:

Nr.	I.	II.	III.	IV.
1.	—	—	0	151·0
2.	0·8031	0·1336	16·63	131·5
3.	1·0075	0·5999	59·54	110·8

Diese Zahlen geben den Verlauf der Kurve *ed* auf Fig. 2, die für die Isotherme folgende zwei Punkte ergiebt:



		P	N	B
135°	I.	75·0	25·0	12·5
	II.	0·328	0·174	0·160
	III.	49·5	26·3	24·2
120°	I.	75·0	25·0	39·7
	II.	0·328	0.174	0·509
	III.	32·4	17·2	50·4

4. Serie. Die Zusammensetzung des Gemisches für feste Phase entsprach etwa 25 Mol. Pikrinsäure auf 75 Mol. β-Naphtol, genau wurde bei allen Versuchen genommen 34·7 % Pikrinsäure und 65·3 % β-Naphtol.

Nr.	I.	II.	III.	IV.
1.	—	—	0	139·0
2.	0·9900	0·1356	13·69	127·1
3.	1·3148	0·3224	24·52	120·2

Der Punkt der Isotherme für 120° ist zufällig ohne weiteres durch den Versuch Nr. 3 gegeben. Der Punkt für 135° ist nach der Kurve *fg* (Fig. 2), die nach den Versuchen der 4. Serie gezeichnet ist, bestimmt.

		P	N	B
135°	I.	34·7	65·3	4·5
	II.	0·151	0·454	0·058
	III.	22·8	68·4	8·8
120°	I.	34·7	65·3	24·52
	II.	0·151	0·454	0·304
	III.	16·4	49·4	34·2

5. und letzte Serie. Es wurden für alle Versuche solche Mengen von β-Naphtol und Pikrinsäure genommen, dass die Zusammensetzung etwa 75 Mole Pikrinsäure auf 25 Mole β-Naphtol und zwar genau 82·7 % Pikrinsäure und 17·3 % β-Naphtol war.

Die folgenden Zahlen stellen die Resultate der Versuche dar:

Nr.	I.	II.	III.	IV.
1.			0	139·0
2.	0·5777	0·0848	14·68	125·4
3.	0·9978	0·3130	31·37	110·8

Die Kurve *gh* (Fig. 2), die nach diesen Zahlen konstruiert ist, hat folgende Zusammensetzung für die Lösungen bei 135° und 120° gegeben.

		P	N	B
135°	I.	82·7	17·3	3·7
	II.	0·361	0·120	0·047
	III.	68·4	22·7	8·9
120°	I.	82·7	17·3	21·0
	II.	0·361	0·120	0·269
	III.	48·1	16·0	35·9

Alle Resultate, die wir aus den fünf Serien der Versuche, sowohl aus der Kurve für die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen N und B erhalten haben, sind in folgender Zusammenstellung gegeben, welche die Molekularmengen der Komponente, die im Gleichgewicht mit NP in der Lösung sich befinden, enthält.

Die Zahlen für die Temperatur 135°.

Nr.	P	N	B
1.	77·5	22·5	0
2.	68·4	22·7	8·9
3.	49·5	26·3	24·2
4.	34·8	34·8	30·4
5.	25·9	47·8	26·3
6.	22·8	68·4	8·8
7.	21·5	78·5	0

Die Zahlen für die Temperatur 120°.

Nr.	P	N	B
1.	86·0	14·0	0
2.	48·1	16·0	35·9
3.	32·4	17·2	50·4
4.	21·6	21·6	56·8
5.	17·1	31·7	51·2
6.	16·4	49·4	34·2
7.	9·0	91·0	0

Diese Daten geben jetzt die Möglichkeit, den Verlauf der Isothermen für 135° und 120° so gut wie vollständig zu bestimmen. Die Kurve AHC (Fig. 3) stellt die Isotherme für 135° und die Kurve $A'H'C'$ die für 120° dar. Diese beiden Kurven verlaufen ganz analog und unterscheiden nicht qualitativ, sondern nur quantitativ. Dieses Resultat giebt die Möglichkeit, jede beliebige Kurve von 157°, der Schmelztemperatur von NP, bis 116°, dem ersten Quadrupelpunkt, ohne weiteres und ziemlich sicher zu zeichnen. Es geben nämlich die Kurven für das Gleichgewichtsverhältniss zwischen N und P die zwei Endpunkte, wo die Isotherme die Linie NP erreicht, und die Kurve für NP_1 und B giebt einen mittleren Punkt für die Lösungen, welche dieselbe Zusammensetzung, N:P = 1:1, wie die feste Phase haben; was den Verlauf dieser Isotherme betrifft, so ist er, wie wir sehen, durch die Analogie mit den Isothermen AHC und $A'H'C'$ vollständig bestimmt.

Alle solche Isothermen (von 157° bis 116°) stellen ein unvollständiges Gleichgewicht dar; wir haben nämlich hier eine feste Phase NP in Koëxistenz mit Lösung und Dampf, während dieses System aus drei Stoffen, P, N und B besteht. Die Punkte der Isotherme, welche auf der Linie, die den Punkt (NP) mit Punkt P verbindet, entsprechen

Lösungen, die dieselbe Zusammensetzung von N und P wie die feste Phase haben. Alle Punkte, die links von dieser Linie liegen, stellen Lösungen dar, die mehr Pikrinsäure, und die rechts von der Linie $(NP)B$ liegen, Lösungen, die mehr β-Naphtol als den Molekularverhältnissen entsprechen, enthalten.

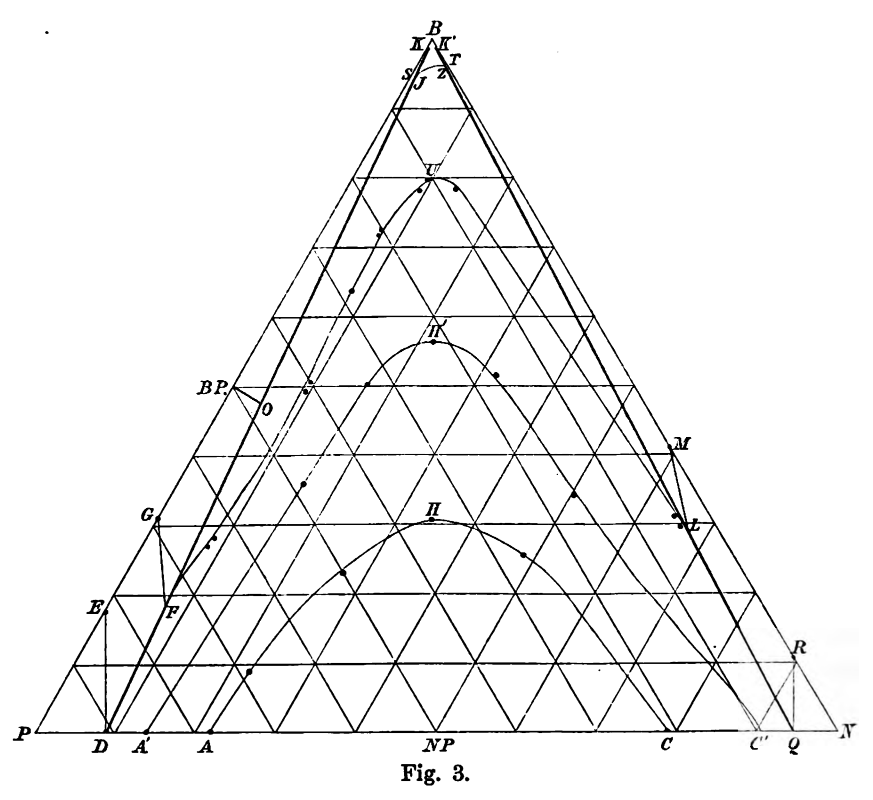


Fig. 3.

Auf solche Weise ist es uns gelungen, mit der Hilfe der Isothermen für zwei Temperaturen die Gleichgewichtsverhältnisse im Gebiete von etwa 40° darzustellen.

Isothermen für 100°.

Wir haben oben gesehen, dass die letzte vollständige Isotherme für NP der Temperatur 116° entspricht. Alle anderen Isothermen der festen Phase NP werden schon vor der Erreichung der Achse NP einer von den Isothermen der Komponenten begegnen. Dies tritt von der Seite der N bei 116° (Punkt Q) und von der Seite von P bei 111° (Punkt D, Fig. 3) ein. Unterhalb dieser letzten Temperatur wird die Isotherme

für NP schon von den beiden Seiten durch die Kurven für die Komponenten begrenzt. Für die Kenntnis der Isothermen bei niedrigeren Temperaturen als 111° betrachten wir eine von B für die Temperatur 100°. Die Kurve für Pikrinsäure als feste Phase für die Temperatur 111° wird durch folgende Punkte auf den Seiten des Dreiecks bestimmt. Der Punkt *D* ist auf der Kurve für die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen N und P (S. 675) und der Punkt *E* auf der Kurve für die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen P und B (S. 681) abgelesen. Auf ganz analoge Weise wird auch der Verlauf der Isotherme bei 116° für N als feste Phase durch die Kurve für N und P — der Punkt *Q* und durch die Kurve für N und B (S. 683) — der Punkt *R* gegeben.

Wenn wir jetzt beachten, dass wir auf solche Weise auch die Punkte auf den Seiten des Dreiecks und für die Temperatur 100° ablesen können, da bekommen wir die Punkte *G* und *M* und können bereits die allgemeine Gestalt der Isotherme für diese Komponenten darstellen. Was die Isotherme für NP betrifft, so sind wir im stande, aus der Fig. 1 die Lage des äusseren Zentralpunkts *U* in annähernder Weise anzugeben. Wir haben also in diesem Falle schon eine genügende Zahl von Daten, um den allgemeinen Verlauf der Isotherme anzudeuten. Die genauere Kenntnis aber des Verlaufs der Kurven ist sehr schwierig zu erreichen, denn hier liegen die Isotherme für verschiedene feste Phasen sehr nahe zusammen und wenn wir diese Methode anwenden, welche früher zur Konstruktion der Isotherme 135° und 120° diente, so können wir fehlerhafte Resultate erhalten, da wir nicht immer sicher sind, dass aus der betreffenden Lösung gerade die feste Phase auftritt, die man gewünscht hat.

In diesem schwierigen Falle habe ich eine solche Methode der Annäherung angewandt.

Betrachten wir zuerst den Punkt *F*. In diesem Punkte koëxistieren neben Lösung und Dampf zwei feste Phasen, P und NP, und dieser Punkt stellt also den Durchschnittspunkt der Isothermen für P als feste Phase und den für NP als feste Phasen dar. Der Anfangspunkt *G* der Isotherme für P ist bekannt, man kann auch den Endpunkt auf der Linie *NP* durch die Extrapolation auf der Löslichkeitskurve für N und P finden und also die annähernde Richtung der Isotherme *FG* angeben. Man nimmt jetzt einige Punkte auf dieser geschätzten Linie, bereitet Gemische von entsprechender Zusammensetzung und bestimmt, ob wirklich die Gemische solcher Zusammensetzung der Temperatur 100° entsprechen. Wenn es nicht der Fall ist, dann schätzt man eine andere Richtung der Isotherme auf Grund der ersten Versuche und arbeitet



so weiter, bis man ein Gemisch hat, welches wirklich der betreffenden Temperatur entspricht. Ich werde die Probeversuche nicht angeben, da sie kein besonderes Interesse haben, und gebe nur die letzten, welche schon die Richtung der einen oder der anderen Isotherme bestimmen. Für die Kurve *FG* haben wir z. B. einen Punkt, welche folgender Zusammensetzung entspricht (die Bedeutung der Spalten I, II und III sowie die von P, N und B ist dieselbe wie früher).

	P	N	B
I.	1·6321	0·0292	0·2008
II.	712	20	257
III.	72·0	2·0	26·0

Dieser Punkt giebt nebst dem Punkte *G* die richtige Richtung der Isotherme für P, als eine feste Phase.

Die zwei Punkte, die nahe am Punkte *F* liegen, können die Richtung der Isotherme für NP als eine feste Phase kennzeichnen. Wegen der Schwierigkeit, die erste annähernde Richtung dieser Kurve zu finden, ist es hier nur gelungen zwei Punkte zu bestimmen, welche aber nicht der Temperatur 100°, sondern 95·0°—95·5° entsprechen. Es wurden folgende Resultate erhalten:

		P	N	B
1.	I.	0·6229	0·0462	0·0775
	II.	272	32	99
	III.	67·5	7·9	24·6
2.	I.	1·4968	0·1152	0·2115
	II.	154	80	271
	III.	65·1	8·0	25·9

Diese Punkte bestimmen den Verlauf der Isotherme für 95°, also einer Isotherme, die sehr nahe zur Isotherme für 100° liegt. Der Durchschnittspunkt dieser Linie mit der Isotherme für P als feste Phase wird in der ersten Annäherung die Zusammensetzung des Punktes *F* angeben. Es wurde auf solche Weise die Zusammensetzung 5N, 77P und 18B erhalten. Ein Gemisch dieser Zusammensetzung wurde hergestellt,

	P	N	B
I.	1·7650	0·0724	0·1895
II.	771	50	179
III.	77·0	5·0	18·0

hat aber die Schmelztemperatur 104·6° ergeben. Auf Grund dieses letzten Versuches wurde die Richtung der Isotherme für P als einer festen Phase etwas geändert, eine neue Zusammensetzung für den Punkt *F* abgeleitet und mit einem neuen Versuche geprüft. Nach einigen solchen

Probeversuchen gelingt es endlich, die Zusammensetzung des Punktes F ziemlich genau zu bestimmen.

Auf solche Weise haben wir ein Gemisch herstellen können, dessen Zusammensetzung die von Punkt F darstellt und das also der Temperatur 100° (± 0·5) entspricht.

P	N	B
0·7972	0·0415	0·0640
348	29	82
75·8	6·3	17·9

Die Zusammensetzung, die dem Punkte L entspricht, wo β-Naphtol und β-Naphtolpikrat als zwei feste Phasen neben Lösung und Dampf koëxistieren, wurde auf ganz analoge Weise bestimmt und entsprach nach sehr vielen Probeversuchen P 5·0, N 67·0 und B 28·0.

Als Kontrollversuch können wir z. B. folgenden angeben:

	P	N	B	Temperatur
I.	0·1419	1·4933	0·3065	102·5°
II.	62	357	393	
III.	4·1	69·6	26·3	

Jetzt haben wir also den Verlauf der Isotherme GF, ML und in der von F und L den Verlauf der Isotherme FKL ziemlich genau bestimmt. Es bleibt der weitere Verlauf der Isotherme FKL zu erledigen. Für diesen Zweck habe ich zuerst den Gang der Kurve nach den Punkten K, L, F und nach der Analogie mit den Isothermen für 135° und 120° annähernd gezeichnet. Es wurden weiter die Gemische dargestellt, welche den Punkten dieser provisorischen Kurve entsprachen. Nach einigen derartigen Bestimmungen konnte man schon sehen, auf welche Weise die angenommene Richtung der Isotherme abzuändern war. Ich habe schliesslich folgende Versuche angestellt, welche der Temperatur 100° (± 1°) entsprachen (die Bedeutung der horizontalen und vertikalen Spalten ist dieselbe wie früher):

		P	N	B
1.	I.	0·9220	0·1438	0·3794
	II.	403	100	486
	III.	40·8	10·1	49·1
2.	I.	0·9222	0·1453	0·4140
	II.	402	101	531
	III.	38·8	9·8	51·4
3.	I.	0·6450	0·1152	0·4826
	II.	279	50	618
	III.	28·5	8·1	63·4

		P	N	B
4.	I.	0·4607	0·1021	0·5502
	II.	21	71	705
	III.	20·5	7·3	72·2
5.	I.	1·0266	0·5194	2·3050
	II.	448	360	2955
	III.	11·9	9·7	78·4
6.	I.	0·6675	0·4198	1·7800
	II.	291	291	2282
	III.	10·15	10·15	79·70
7.	I.	0·5668	0·5688	2·0572
	II.	248	395	2639
	III.	7·55	12·20	80·25
8.	I.	0·1420	0·9073	0·2207
	II.	62	63·0	283
	III.	6·4	64·6	29·0

Durch diese Zahlen und auch durch die vorigen Daten ist der Verlauf der Isothermen für die Temperatur 100° genau bestimmt. Wir haben oben gesehen, dass die Isothermen, die der Isotherme für 100° analog sind, ihren Anfang von der Temperatur 111° ab nehmen. Jede solche Kurve enthält drei Isothermen: die eine, z. B. *GF*, wo Pikrinsäure als eine feste Phase neben Lösung und Dampf koëxistiert, die zweite, z. B. *ML*, wo die zweite Komponente β-Naphtol neben Lösung und Dampf als eine feste Phase koëxistiert, die dritte, *FUL*, ist eine Isotherme, wo die Verbindung NP als eine feste Phase auftritt. Zwei feste Phasen kommen nur in den zwei Punkten *F* und *L* vor und nur diese zwei Punkte stellen ein vollständiges Gleichgewicht dar. Was aber die Isothermen betrifft, so haben wir hier längs der Kurven immer drei Phasen, während die Systeme aus drei Stoffen bestehen. Daraus folgt, dass die Isothermen ein unvollständiges Gleichgewicht darstellen.

Nach der Analogie mit den Isothermen für 135° und 120° kann man schon voraussagen, dass die Isothermen bei niedrigeren Temperaturen als 100° dieselbe Gestalt haben werden, wie die Isothermen *FGKLM*. Um dieses Resultat zu prüfen, habe ich noch die Isothermen für 29·5° aufgesucht.

Isothermen für 29·5°.

Die Ermittelung der Isothermen für 29·5° kann wie bei gewöhnlichen Löslichkeitsbestimmungen geschehen. Es wurden stets 50 ccm Benzol in die Flaschen mit überschüssiger Pikrinsäure oder β-Naphtol



oder mit überschüssigem β-Naphtolpikrat genommen. Solche Versuche geben also die Löslichkeiten der Komponenten und der Verbindung. Wenn wir jetzt zu den gesättigten Lösungen steigende Mengen Pikrinsäure, event. β-Naphtol zufügen, können wir durch diese letzten Zahlen den Verlauf der Isotherme verfolgen.

Die auf solche Weise vorbereiteten Gemische wurden in Flaschen mit einem Thermostat (nach Ostwald) so lange gerührt, bis die Zusammensetzung der Lösung konstant blieb. (Der erste Versuch wurde gewöhnlich nach 5stündigem Rühren und der zweite nach 16stündigem Rühren beendet.)

Die Lösungen wurden auf folgende Weise analysiert. Ich habe immer 10 ccm Lösung mit einer Pipette genommen und gewogen. Die Benzolmenge wurde durch Wägen nach dem Abdampfen im Vakuum bis zum konstanten Gewicht ermittelt. Der Rest von β-Naphtol und Pikrinsäure wurde in Wasser gelöst, die Pikrinsäure durch die Titration mit Barytwasser (etwa $^1/_{40}$ N) und β-Naphtol aus der Differenz bestimmt.

Die Vorsichtsmassregeln, welche bei der Titrationsbestimmung von Pikrinsäure (Indikator Phenolphtaleïn) in Betracht genommen werden müssen, sind von Prof. R. Behrend[1]) angegeben worden. Nach meinen Beobachtungen kann man ziemlich genaue Zahlen erhalten, wenn man den Titer der Alkalilösung auf gewogene Mengen Pikrinsäure stellt.

Der Unterschied (etwa 1 %) des Titers mit Pikrinsäure von dem mit anderen Säuren (Bernsteinsäure, Oxalsäure) ist wohl der Farbe der Pikrinsäure zuzuschreiben: das Auge beobachtet den Farbenumschlag des Indikators im Fall, wenn die Lösung mit Pikrinsäure gelb gefärbt, später, als wenn die Lösung vollständig farblos ist.

Es ist oben erwähnt, dass von den Lösungen ein bestimmtes Volumen analysiert wurde. Dies wurde gethan, um die Zahlen für die Besprechung vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes brauchbar zu machen. Während die Phasenregel alle möglichen Gleichgewichtsverhältnisse zwischen verschiedenen Phasen erklärt, giebt das Massenwirkungsgesetz die Möglichkeit, darüber Schlüsse zu ziehen, was in der Phase selber geschieht (in unserem Falle in der flüssigen Phase).

Die Besprechung der Resultate vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes werde ich in einer folgenden Abhandlung durchführen, hier will ich nur, um konsequent zu sein, die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen verschiedenen Phasen erörtern.

Die folgende Tabelle giebt die Resultate der Löslichkeitsbestimmungen an und wie früher bedeutet P Pikrinsäure, N β-Naphtol, B Benzol

[1]) Diese Zeitschr. 10, 267.

und in den horizontalen Spalten I die Menge der Komponenten in gr, II dieselbe in Molen und III die auf 100 Mole P + N + B berechnete.

		P	N	B
1.	I.	1·1026	—	8·1114
	II.	0·00481	—	0·10339
	III.	4·44	—	95·56
2.	I.	1·1814	0·0356	8·0468
	II.	0·00516	0·00025	0·10316
	III.	4·75	0·23	95·02
3.	I.	0·7077	0·0614	8·2767
	II.	0·00309	0·00043	0·10611
	III.	2·82	0.39	96·79
4.	I.	0·4380	0·0963	8·4028
	II.	0·00191	0·00067	0·10773
	III.	1·73	0·61	97·66
5.	I.	0·2397	0·1501	8·4420
	II.	0·00105	0·00104	0·10823
	III.	0·95	0·94	98·11
6.	I.	0·1478	0·2742	8·4004
	II.	0·00065	0·00190	0·10772
	III.	0·58	1·72	97·70
7.	I.	0·1368	0·3261	8·3774
	II.	0·00060	0·00227	0·10740
	III.	0·54	2·05	97·41
8.	I.	0·1208	0·4411	8·2692
	II.	0·00052	0·00306	0·10602
	III.	0·48	2·79	96·73
9.	I.	0·0470	0·5487	8·2710
	II.	0·00021	0·00381	0·10614
	III.	0·19	3·46	96·35
10.	I.	—	0·5267	8·2977
	II.	—	0·00365	0·10646
	III.	—	3·31	96·69

Die Versuche 1, 10 und 5 geben die Löslichkeiten der Komponenten und der Verbindung. Bei den Versuchen 3, 4, 5, 6, 7 und 8 liegt als Bodenkörper die Verbindung vor, bei den Versuchen 2 und 9 haben wir zwei Bodenkörper, P und NP im Versuch Nr. 2, NP und N im Versuch Nr. 9. Dieses letzte Resultat für Nr. 2 und 9 ist durch die folgenden Daten zu belegen. Bei dem Versuche Nr. 2 wurde ein sehr grosser Überschuss an Pikrinsäure genommen und zu 50 ccm Benzol 0·4440 g

β-Naphtol zugesetzt. Gemäss dem Löslichkeitswerte befindet sich in 50 ccm $5 \times 0.0356 = 0.1780$ g β-Naphtol, also $0.4440 - 0.1780 = 0.2660$ g liegt am Boden in Gestalt der Verbindung mit P. Bei dem Versuche Nr. 9 wurde zu 50 ccm Benzol und überschüssigem β-Naphtol 1.1594 g Pikrinsäure gesetzt. Da in der Lösung $0.0470 \times 5 = 0.2350$ g Pikrinsäure sich befindet, so ist die Differenz $1.1594 - 0.2350 = 0.9244$ g in Gestalt von NP abgeschieden.

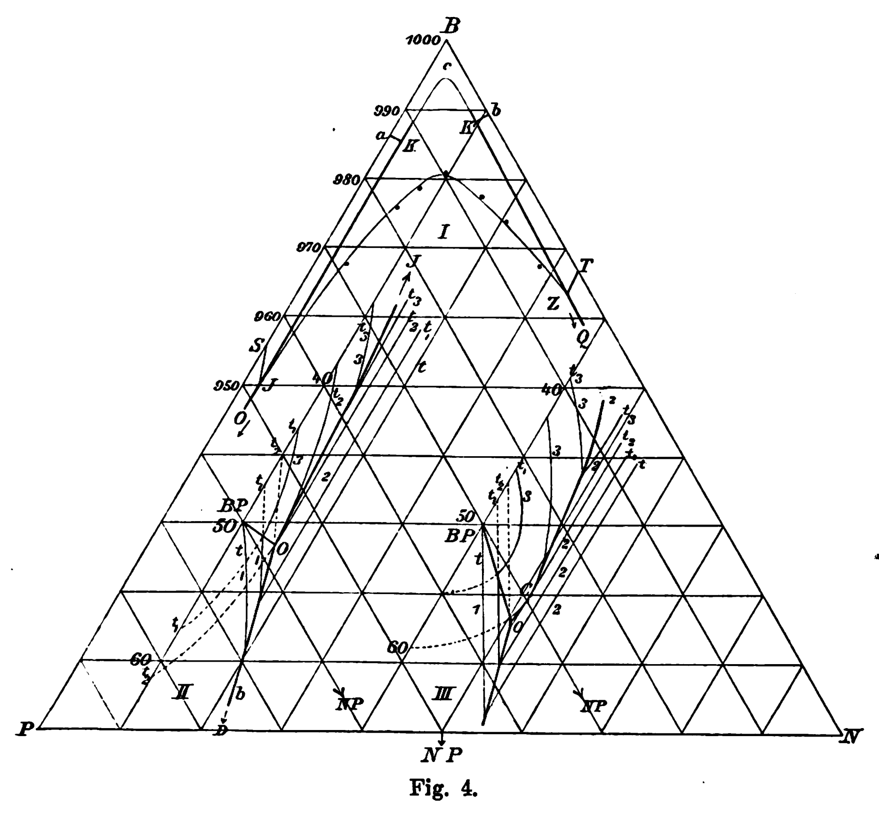


Fig. 4.

Die Kurve $SJZT$ ist nach den Daten der Tabelle konstruiert (Fig. 3). Der Massstab der Fig. 3 ist zu klein, und um die Gestalt der Kurve näher besprechen zu können, habe ich diese Kurve in zehnfach vergrössertem Massstabe konstruiert (Fig. 4). Die Isotherme hat auch hier zwei Zweige: JT für das unvollständige Gleichgewicht zwischen N, Lösung und Dampf, JZ für das zwischen BP, Lösung und Dampf. Die Kurven haben ganz analogen Verlauf wie die Kurven für 100°, aber die Bedeutung der Isotherme an der Seite von P ist ganz verschieden. Aus den Untersuchungen der Gleichgewichtsverhältnisse zwischen B und P

(S. 681) wissen wir bereits, dass bei niedrigeren Temperaturen als 84° eine binäre feste Phase, nämlich Benzolpikrat, auftritt. Demzufolge wird auf der Kurve *SJ* für 29.5° neben Lösung und Dampf PB und nicht P, wie auf der Isotherme *GF*, koëxistieren.

Wir haben hier einen Unterschied in der Bedeutung der Isotherme getroffen, welche durch das Auftreten der binären festen Phase BP verursacht ist. Um den Übergang der verschiedenen Isothermen kennen zu lernen, muss man den Verlauf der Kurven für zwei feste Phasen und die Lage der Quintupelpunkte ermitteln.

Kurven für zwei feste Phasen und Quintupelpunkte.

Die Kurve für zwei feste Phasen, nämlich N und NP, ist sehr leicht zu erhalten. Man muss dazu die Punkte, welche ein vollständiges Gleichgewicht darstellen, *Q* für 116°, *L* für 100° und *Z* für 29.5° (Fig. 3) durch eine kontinuierliche Linie verbinden. Auf solche Weise haben wir die Kurve *QLZ*, welche ein vollständiges Gleichgewicht von N und NP neben Lösung und Dampf für verschiedene Temperaturen darstellt.

Ganz anders wird die Sache liegen, wenn wir uns der Seite der Pikrinsäure im Dreieck *PBN* zuwenden. Man kann hier nicht zwischen den Punkten *D* (111°), *F* (100°) und *J* (29·5°) eine kontinuierliche Linie ziehen, denn *D* und *F* stellen ein Gleichgewicht für P und NP dar, *J* dagegen eine Koëxistenz anderer Phasen, nämlich PB und NP. Demzufolge liegen auf der Seite von *P* zwei Linien für vollständiges Gleichgewicht: eine für NP und BP, die andere für NP und P. Die Richtung der zweiten Linie ist durch die Punkte *D* und *F* gegeben, aber der Endpunkt ist unbekannt. Dieser Endpunkt ist gleichzeitig der Endpunkt der Kurve für NP und BP.

Die Gestalt der Isotherme für das Gleichgewicht zwischen PB, Lösung und Dampf muss ähnlich der sein, welche wir im Falle von NP gefunden haben. Diese Isothermen müssen in der Nähe von Punkt PB den Verlauf haben, der auf den Kurven II und III (Fig. 4) angegeben ist. Wegen der kleinen Ausdehnung dieser Isothermen ist es unnötig, zur Bestimmung der Endpunkte der Linien für das vollständige Gleichgewicht diese Isotherme näher zu stützen. Wir können die Frage anders erledigen. Nach der Theorie, die von Prof. H. W. Bakhuis Roozeboom entwickelt ist, folgt: wenn dieser Endpunkt der Kurven in einem Dreieck *P*, (*BP*), (*NP*) liegt (Fig. 2), dann muss die folgende Umwandlung in diesem Punkte auftreten:

$$PB + NP + P \rightarrow \text{Lösung},$$

so dass eine totale Schmelzung bei Wärmezufuhr und eine totale Erstarrung bei Wärmeabfuhr eintritt.

Wenn aber dieser Endpunkt ausserhalb des Dreiecks *P*, (*NP*), (*BP*) liegt, so muss die Umwandlung nach folgendem Schema verlaufen:

$$PB + NP \rightarrow P + \text{Lösung},$$

bei Wärmezufuhr geht also die Schmelzung unter Abscheidung von Pikrinsäure vor sich. Bei Wärmeabfuhr muss entweder totale Erstarrung eintreten oder, wenn die Lösung im Überschuss ist, wird P verschwinden und PB + NP + Lösung bleiben [1]).

Dieser Betrachtung nach können wir die Umwandlungstemperatur unabhängig davon bestimmen, in welcher Lage der Endpunkt in Bezug auf die Linie (*PB*), (*NB*) liegt. Man muss nämlich von einem solchen Gemische ausgehen, welches der Zusammensetzung der Lösung PB + NP + P entspricht, und die Temperatur bestimmen, bei der die Lösung beginnt sich zu bilden, oder umgekehrt, bei welcher die bereits gebildete Lösung wieder erstarrt. Während dieser Umwandlung muss nämlich die Temperatur konstant bleiben.

Ich habe in folgender Weise die Bestimmung dieser Temperatur ausgeführt. Dieser Punkt, der der Umwandlung entspricht, liegt sehr nahe der Achse *PB*, was aus der Richtung der Kurve *DF* folgt, also muss man PB in grossem Überschuss zugeben. Das genommene Gemisch entsprach folgender Zusammensetzung: P 49·8, N 1·1 und B 49·1. (Die gesamte Menge etwa 4—5 g.) Ein solches Gemisch wird, wie wir weiter sehen werden, sehr geeignet sein, die Umwandlungstemperatur zu beobachten (die Zusammensetzung der Lösung wird nämlich dem Schema NP + BP + P entsprechen).

Das genommene Gemisch wurde nebst einem Thermometer (in $^1/_5{}^0$ geteilt) in ein Glasrohr eingeschmolzen und die Schmelzung, event. Erstarrung des Gemisches in einem Wasserbad ausgeführt. Die folgende Tabelle stellt die Resultate der Beobachtung dar und zwar bedeutet die I. Spalte die Temperatur des Bades, die II. die der Substanz (auf dem inneren Thermometer abgelesen) und die III. den beobachteten Aggregatzustand. Das Gemisch wurde vor dieser Serie der Beobachtungen geschmolzen und die Temperatur, bei welcher die letzten Krystalle verschwanden, wiederholt bestimmt. Diese Temperatur entsprach 82·5°.

[1]) Diese Zeitschr. 12, 378ff.



Nr.	I.	II.	III.
1.	85·1	85·5	Flüssig
2.	84·3	85·0	"
3.	83·3	84·0	"
4.	82·1	83·0	"
5.	81·3	82·0	"
6.	80·4	81·5	"
7.	79·5	80·0	"
8.	77·9	79·0	Die ersten Krystalle
9.	77·0	78·5	"
10.	76·0	78·5	Totale Erstarrung

Aus vorstehender Tabelle folgt sehr deutlich, dass der Erstarrungspunkt bei 78·5° liegt.

Man muss jetzt die Zusammensetzung, die der Umwandlungstemperatur entspricht, bestimmen, um die Frage vollständig zu erledigen. Die Zusammensetzung des benutzten Gemisches ist selbstverständlich nicht die der entsprechenden Lösung; sie entspricht vielmehr einem Punkte der Isotherme für PB bei 82·5°.

Die Zusammensetzung, die der Umwandlungstemperatur entspricht, können wir auf folgende Weise angeben. Dieser Punkt (bezeichnet durch 0 in Fig. 3) ergiebt sich durch das Zusammentreten der Isothermen für P, NP und BP. Dieses Zusammentreten ist in zweifach vergrössertem Massstabe auf den Kurven II und III (Fig. 4) dargestellt.

Das System der Kurve II giebt der Fall, wenn der Punkt 0 ausserhalb des Dreiecks *P*, (*BP*), (*NP*) liegt, und das System III entspricht der Lage des 0 dem betreffenden Dreieck. Die Isothermen sind mit 1 für P als feste Phase, mit 2 für NP und mit 3 für PB als feste Phase bezeichnet. Der Punkt (*BP*) entspricht der Schmelz- und gleichzeitig auch der Umwandlungstemperatur von PB (**23**, 681), nämlich 84·3°. Die Anfangspunkte der Isothermen 1 und 3 auf der Achse *B*, *PB*, *P* sind nach den Daten für die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen P und B konstruiert (S. 681) und entsprechen den Punkten: Fig. 2 t_1 ... 81°, t_2 — 78·5°, t_3 ... 76° und Fig. III t_1 ... 81°, t_2 ... 80° und t_3 — 78·5°. Die labilen Isothermenteile sind mit punktierten Linien gezeichnet.

Die Lage und die Richtung der Isotherme 1 ist nahezu sicher, die Richtung der Isotherme 2 ist auch sicher, aber die Lage kann mehr rechts oder links sein; die Krümmung der Isotherme 3 ist aber unbekannt und dieser Krümmung gemäss kann der Punkt 0 entweder die Lage der Figur 2 oder Figur 3 haben. Unser Versuch, nach welchem das Gemisch von der Zusammensetzung 49·8 P, 1·1 N und 49·1 B der Temperatur 82·5° entspricht, lässt schliessen, dass wir hier den Fall

der Fig. 2 haben, also die Krümmung der Isotherme II sehr flach ist, derzufolge der Punkt 0 folgender Zusammensetzung, die auf der Fig. 2 abgelesen ist, entspricht:

P 48·5 N 3·0 und B 48·5.

Mit diesem Punkte 0 ist die Richtung und die Lage der Linie für zwei feste Phasen NP und P, nämlich *DFO* (Fig. 3) bestimmt. Die Richtung der Linie für NP und BP wird durch die Kurve *OJ* gegeben. Im Punkte 0 koëxistieren neben Lösung und Dampf folgende drei feste Phasen: P, PB und PN, wir haben also hier einen Quintupelpunkt. Es findet hier eine Umwandlung nach dem Schema BP + NP $\rightleftarrows$ Lösung + P statt. Von diesem Punkte aus geht man in zwei Richtungen (*OD* und *OPB*) zu den höheren und in einer Richtung (*OJ*) zu niedrigeren Temperaturen[1]. Wir haben jetzt die Richtung und Ausdehnung der Kurven für folgende zwei feste Phasen vollständig bestimmt; *OD* (Fig. 2) für NP und P, *OK* für BP und P. Die Richtung der übrigen Kurven des vollständigen Gleichgewichts ist auch angegeben: *OJ* für BP und NP und *QZ* für N und NP, aber die Endpunkte dieser Kurven, die bei niedrigeren Temperaturen liegen, sind noch nicht besprochen. Diese Punkte sind in Fig. 4 im ersten System durch die Buchstaben k und k' angegeben. Zur Aufklärung der Bedeutung dieser Punkte betrachten wir das Kurvensystem $akek_1b$. Der Punkt a ist ein Quadrupelpunkt; er stellt das Gleichgewicht zwischen B, PB (beide fest) neben Lösung und Dampf und nach der Kurve 2 (**23**, 681) dar, entspricht 4·15° und der Zusammensetzung 1·33 Mole Pikrinsäure auf 100 Mole (P + B). Der Punkt e stellt den Quadrupelpunkt für B und NP (die Kurve 1 dieser Abhandlung) dar und entspricht der Zusammensetzung 0·50 Mole NP und 4·53°. Endlich ist auch der Punkt b ein Quadrupelpunkt für das System aus N und B (**23**, 683) und durch die Temperatur 44·3° und die Zusammensetzung 1·03 Mole β-Naphtol auf 100 (N + B) gegeben. Die Kurve ak stellt also ein vollständiges Gleichgewicht zwischen B, BP (beide fest) Lösung und Dampf dar, die Kurve kck' eines zwischen B, NP (beide fest) Lösung und Dampf, und die Kurve $k'b$ eines zwischen B, N (beide fest) Lösung und Dampf.

Die Temperaturen der Punkte k und k' sind wegen der kleinen Differenz von einem Zehntel Grad oder weniger gegen die Temperaturen der Quadrupelpunkte nicht experimentell anzugeben, aber wir können

[1] Wenn hier der Fall des Systems III wäre, so müsste zuerst die Temperatur von 0 bis zu einer Temperatur c steigen und darnach sinken. Der Punkt c (auf der Linie *PB*, *NP*) würde dann die Maximumtemperatur für die Kurven *PB* und *NP* darstellen.



nach der Theorie von F. A. H. Schreinemakers[1]) behaupten, dass die Temperatur von k niedriger als diejenige von a (4·15°), und die Temratur von k' niedriger als diejenige von b (4·33°) liegen wird und dass beide Temperaturen niedriger als die Temperatur, die dem Punkte c entspricht, liegen werden. Hieraus folgt, dass die Temperaturen k und k' für alle Kurven, die hier zusammenkommen, Minimumtemperaturen sind. Dies hängt damit zusammen, dass in diesen beiden Quintupelpunkten die Umwandlung unter Wärmeabfuhr eine totale Erstarrung ergiebt und zwar nach dem Schema

$$\text{in } k \quad BP + NP + B \rightleftarrows \text{Lösung} \quad \text{und}$$
$$\text{in } k' \quad N + NP + B \rightleftarrows \text{Lösung.}$$

Dieses letzte Resultat lässt sich am einfachsten aus der Lage dieser Quintupelpunkte in Bezug auf die Lage der Punkte ableiten, welche die Zusammensetzung der drei koëxistierenden festen Phasen darstellen; es liegt der Punkt k nämlich im Dreieck (BP), (NP) und (B) und der Punkt k' im Dreieck (N), (NP) und (B).

Jetzt haben wir die Frage über die Kurven der zwei festen Phasen wie die über die Quintupelpunkte vollständig erledigt und damit das Bild der Gleichgewichtsverhältnisse bestimmt. Wir haben hier folgende 7 Kurven (Fig. 2 und Fig. 4 — I — die Buchstaben sind dieselben):

1.	DO	für	P	und	NP	von	111°	bis	78·5°,
2.	$(PB)O$	„	P	„	PB	„	84·3°	„	78·5°,
3.	Ok	„	BP	„	NB	„	78·5°	„	± 4°,
4.	ak	„	B	„	BP	„	4·15°	„	± 4°,
5.	kck'	„	B	„	NP	„	± 4·53°	„	4·53° und von 4·53° — ± 4°,
6.	Ok'	„	B	„	N	„	4·33°	„	± 4° und
7.	Ok'	„	N	„	NP	„	116°	„	± 4°.

Alle Kurven, mit Ausnahme von 3 und 5, sind Seitenkurven, d. h. solche, die von einer Seite des Dreiecks BNP (in einem Quadrupelpunkte) anfangen und nach den niederen Temperaturen verlaufen, bevor sie ihr Ende in einem Quintupelpunkte innerhalb des Dreiecks finden. Die Kurven 3 und 5 sind dagegen Mittelkurven: sie verlaufen innerhalb des Dreiecks BNP und haben also ihre Endpunkte in zwei Quintupelpunkten; die zweite dieser Kurven weist eine Maximumtemperatur auf, die erstere nicht.

Die Quintupelpunkte sind durch folgende Temperaturen charakterisiert:

[1]) Diese Zeitschr. 12, 73.

1. für die festen Phasen P, NP und BP der Punkt O 78.5°,
2. „ „ „ „ BP, NP „ B „ „ k $\pm 4°$,
3. „ „ „ „ PB, N „ B „ „ k' $\pm 4°$.

Die beiden letzteren sind Erstarrungspunkte; hier besitzen alle drei Lösungskurven für zwei feste Phasen eine Minimaltemperatur. Im Punkte O haben aber nur zwei dieser Kurven ihre Minimaltemperatur.

Schluss.

Die Resultate der Untersuchung, die oben bei der Beschreibung der Isotherme, der Kurven für zwei feste Phasen, wie der Quintupelpunkte besprochen sind, ermöglichen ein deutliches Bild der Gleichgewichtsverhältnisse, wenn sie in einer räumlichen Darstellung vereinigt werden. Ein solches Bild wird auch die relative Ausdehnung verschiedener Gebiete klar machen.

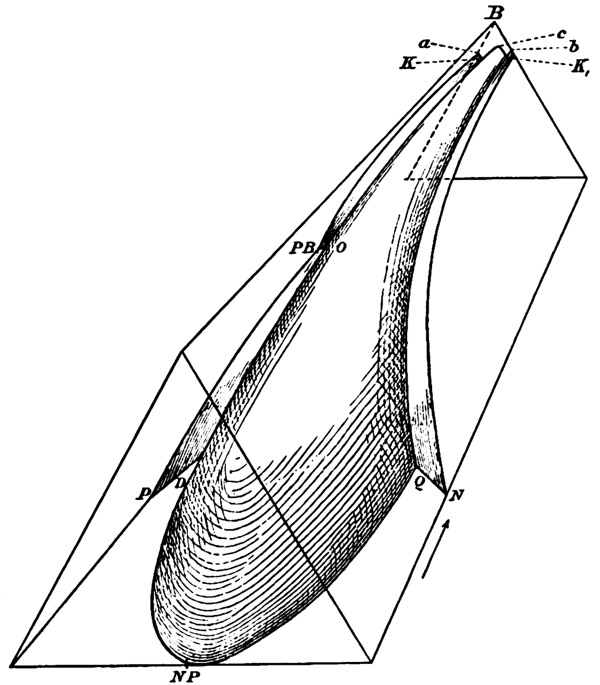


Fig. 5.

Für die räumliche Darstellung setzen wir die Isotherme der Fig. 2 auf der Temperaturachse aus und zählen dabei bei höheren Temperaturen nach vorn (die Richtung ist mit → bezeichnet). Wir bekommen etwa ein Diagramm wie Fig. 5. Die Buchstaben haben hier dieselbe

Bedeutung, wie früher in den Figg. 2 und 4. Das ganze Gebilde hat seinen Platz in einem gleichseitigen Prisma. Das Gebiet für die binäre feste Phase *NP* bildet eine Art Gewölbe auf der Ebene (*PN*)*NP* und daselbst begrenzt durch die reine Löslichkeitskurve 2(*NP*)*Q*. Dieses Gewölbe *D*(*NP*)*QK'cKOD* überwiegt durch seine Ausdehnung alle anderen Gebiete: von der Horizontalebene erhebt es sich fast bis zur Spitze des Prisma *B*.

Die anderen Gebiete sind sehr wenig ausgedehnt: 1. das Gebiet für gesättigte Lösung im Gleichgewicht mit β-Naphtol *QK'bN*; 2. das Gebiet für gesättigte Lösungen im Gleichgewicht mit Pikrinsäure *PD O*(*BP*); 3. das Gebiet für gesättigte Lösungen im Gleichgewicht mit Benzolpikrat (*PB*)*OKa*(*PB*). Die Gebiete 1., 2. und 3., ebenso das ausgedehnte Gewölbe für die gesättigten Lösungen von β-Naphtolpikrat sind durch die Fläche $BaKK_1bc$ abgegrenzt, welche die mit Benzol gesättigten Lösungen darstellt. In der Figur 5 ist die Fläche so gezeichnet, als ob sie ganz im hinteren Dreieck läge. In Wirklichkeit geht sie von *B* ein wenig nach hinten. Die Temperatur der Punkte *ClNCBK'* liegt aber sehr wenig niedriger als die von *B*.

Die auf diese Weise bestimmten Gebiete schliessen alle gesättigten Lösungen der drei Komponenten ein; die Punkte, welche ausserhalb dieser Gebiete liegen, stellen die ungesättigten Lösungen dar, und die Punkte, welche innerhalb dieser Gebiete liegen, entsprechen entweder übersättigten Lösungen oder Gemischen aus gesättigten Lösungen mit festen Phasen.

Die exakte Ausführung der Raumdarstellung giebt also ein vollständiges Bild für alle möglichen Gleichgewichtsverhältnisse, hier können wir für jede beliebige Temperatur ersehen, mit welchem Gleichgewicht der drei Komponenten oder der binären Verbindungen wir zu thun haben, und ebenso können wir entscheiden, welches System von beliebiger Zusammensetzung ein endgültiges Gleichgewicht realisieren wird, wenn bei einer bestimmten Temperatur die Komponenten oder binären Verbindungen in diesen Verhältnissen genommen sind. Diese Betrachtungen gelten vollständig für Temperaturen zwischen 157° und +4°. Es ist leicht zu erkennen, dass das Gebiet der niederen Temperaturen bis zum absoluten Nullpunkt auf Grund unserer Resultate auch leicht zu übersehen ist.

In den Quintupelpunkten *O*, *K* und *K'* treten folgende feste Phasen zusammen:

1. in *O*: P, BP und NP,
2. in *K*: BP, NP und B. 3. in *K'*: NP, B und N.

Das Gemisch der drei ersten festen Phasen ist unterhalb 78.5° existenzfähig und die zwei letzteren unterhalb $\pm 4°$; jede andere Kombination der fünf Phasen zu drei ist nicht möglich. Beim Zusammenbringen der Komponenten unterhalb $\pm 4°$ können also alle möglichen Kombinationen auftreten, deren Zusammensetzung durch die Punkte der Dreiecke 1. $(P)\,(NP)\,(BP)$, 2. $(BP)\,(NP)\,(B)$ und 3. $(NP)\,(B)\,(N)$ (Fig. 2) dargestellt werden. Umwandlungen dieser Kombinationen, z. B. im Sinne der Bildung aus den ersten zwei Systemen von P, B und NP (unter Verschwinden von PB) oder noch weiter im Sinne der Bildung von P, B und N (unter Verschwinden von PN) bei niedrigen Temperaturen, sind, wenn nicht ganz unmöglich, so doch sehr unwahrscheinlich.

Nach diesen Betrachtungen können wir also zum Schluss sagen, dass in diesem Falle der drei Komponenten zum erstenmal alle möglichen Gleichgewichtsverhältnisse der festen Phasen allein oder mit den Lösungen bis zum absoluten Nullpunkt verfolgt sind.

Herrn Prof. H. W. Bakhuis Roozeboom danke ich für seine Ratschläge und Bemerkungen, deren ich mich bei dieser schwierigen Arbeit zu erfreuen hatte.

Amsterdam, September 1897.

Ueber einige Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution.

Von

Richard Meyer.

(Aus der der 69. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte überreichten Festschrift der Herzoglich Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und der Konstitution chemischer Verbindungen haben seit geraumer Zeit das Interesse der Forscher erregt, welche auf dem Grenzgebiete der beiden experimentellen Naturwissenschaften thätig waren. Der Begründer dieses Zweiges exakter Naturforschung ist Hermann Kopp, welcher schon vor mehr als einem halben Jahrhundert seine allbekannten Untersuchungen über die spezifischen Volumina organischer Verbindungen begonnen hat. Seine Arbeiten stehen für alle Zeiten als ein Muster da, ebenso wohl durch die grosse Zahl der einzelnen Beobachtungen und die sorgfältige Ausführung derselben, wie durch die Vorsicht der aus ihnen gezogenen Schlüsse. Den verfeinerten Messungsmethoden der neueren Zeit haben sie freilich nicht in allen Punkten standhalten können.

Unter den optischen Eigenschaften der Körper sind in den letzten zwanzig Jahren besonders das Lichtbrechungsvermögen und die Drehung der Polarisationsebene Gegenstand eifriger und erfolgreicher Bearbeitung gewesen. Das umfangreiche Beobachtungsmaterial, welches durch die Untersuchung organischer Verbindungen angehäuft wurde, hat hier zu wichtigen Gesetzmässigkeiten geführt. Sie lassen sich — wenn wir uns der Ausdrucksweise der neueren physikalisch-chemischen Schule bedienen wollen — dahin zusammenfassen, dass diese physikalischen Konstanten, ebenso wie die spezifischen Volumina, bis zu einem gewissen Grade additiver Natur sind, dass aber zugleich auch konstitutive Einflüsse in sehr bemerkbarer und bemerkenswerter Weise auf dieselben einwirken. Beispielsweise sei hier nur auf die Wirkung der Doppelbindung verwiesen.

Eine optische Eigenschaft, welche viel direkter in die Augen fällt als Brechung und Rotation, ist die Farbe. Trotzdem ist diese in weit geringerem Grade Gegenstand der Untersuchung gewesen, und Beziehungen zwischen der Farbe chemischer Verbindungen und ihrer Zu-

sammensetzung, bezw. Konstitution haben sich bis heute nicht entfernt mit derselben Bestimmtheit feststellen lassen, wie bei den beiden anderen Eigenschaften. Die Gründe hierfür sind nicht schwer einzusehen. Der Brechungsindex eines Körpers für Licht von einer gewissen Wellenlänge ist eine ganz bestimmte Zahl; die spezifische Rotation ein Winkel, dessen Grösse sich genau angeben lässt. Lichtbrechung und Drehungsvermögen sind eminent quantitative Eigenschaften der Materie. Die Farbe hat dem gegenüber einen mehr qualitativen Charakter. Sie entsteht durch die auswählende Absorption gegenüber den Lichtwellen verschiedener Länge. Die Stärke dieser Absorption exakt zu messen bietet schon deshalb Schwierigkeiten, weil Lichteindrücke verschiedener Qualität sich in ihrer Intensität nicht genau vergleichen lassen. Zieht man die Wellenlängen des absorbierten Lichtes in Betracht, so ist zu berücksichtigen, dass fast niemals nur eine Lichtart von einer Wellenlänge absorbiert wird. Bei den Gasen sind es im allgemeinen eine ganze Reihe scharf getrennter Lichtarten, welche sich durch das Auftreten von Linienspektren bemerkbar machen. Bei festen und flüssigen Körpern haben wir fast immer mehr oder weniger breite, meist unscharf begrenzte Absorptionsstreifen, welche eine Einstellung auf eine bestimmte Wellenlänge sehr erschweren.

Ferner ist die gewöhnliche Beobachtung der Absorption als Farbe doch eine einseitige, insofern nur diejenigen Wellenlängen dabei zur Geltung kommen, welche auf die menschliche Netzhaut wirken, nicht aber die ultraroten und ultravioletten. Die Farbe ist daher streng genommen keine rein physikalische, sondern eine physiologische Erscheinung. Ein Körper, welcher starke Absorptionsbanden im ultravioletten Teile des Spektrums besitzt, und daher im physikalischen Sinne als gefärbt bezeichnet werden müsste, erscheint unserm Auge als farblos [1]). Einem anders eingerichteten Sehorgane könnte er sehr wohl farbig erscheinen. Ausserdem ist zu bedenken, dass es auch in physiologischem Sinne vollkommen farblose Körper streng genommen überhaupt nicht giebt (s. w. u.).

Trotz dieser Schwierigkeiten haben sich doch einige interessante Beziehungen zwischen der Farbe und der Konstitution organischer Verbindungen feststellen lassen. Schon 1868 haben C. Graebe und C. Liebermann [2]) dargelegt, dass die Färbung an eine gewisse dichtere

[1]) So ist eine wässerige Phenollösung für unser Auge farblos, zeigt aber noch bei einer Verdünnung von 1 : 12000 deutliche Absorption im Ultraviolett (W. N. Hartley, Journ. ch. soc. 51, 152 (1887) und zahlreiche Arbeiten desselben Autors).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 1, 106.

Bindung der Atome geknüpft ist. Wird diese z. B. durch Anlagerung von Wasserstoff aufgehoben, so verschwindet auch die Farbe: die Farbstoffe gehen durch Reduktion in Leukokörper über und können durch Oxydation aus diesen wieder zurückgewonnen werden.

Später hat O. N. Witt[1]) die Aufmerksamkeit besonders auf diejenigen Atomgruppen gelenkt, welche in den komplizierten Molekülen der organischen Farbstoffe als die eigentlichen Träger der Färbung anzusehen sind, und dieselben als Chromophore bezeichnet.

R. Nietzki ging dann noch einen Schritt weiter. Während bei den Spekulationen von Graebe und Liebermann und von Witt nur die Frage erörtert wurde, ob und unter welchen konstitutionellen Bedingungen ein Körper gefärbt ist, wies er, gestützt auf ein damals schon relativ umfassendes Material auf dem Gebiete der Azofarbstoffe, darauf hin, dass die einfachsten Farbstoffe gelb sind, und dass mit steigendem Molekulargewichte die Färbung durch Orange und Rot sich zu Violett und Blau „vertieft“[2]).

Um von dieser empirisch gefundenen Regelmässigkeit zu einem wirklichen Naturgesetze zu gelangen, musste das Rüstzeug exakter Forschung, in diesem Falle das Spektroskop, herangezogen werden. Es ist wohl zuerst von J. Landauer auf die vorliegende Frage angewandt worden, welcher 1881 eine Anzahl von Azofarbstoffen mit demselben untersuchte[3]). Später ist derselbe Weg von H. W. Vogel[4]), C. Grebe[5]) und mit besonderem Erfolge von M. Schütze[6]) betreten worden. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist, dass die Einführung substituierender Gruppen in den meisten Fällen ein Wandern des Absorptionsstreifens nach dem weniger brechbaren Teile des Spektrums zur Folge hat, während nur eine kleinere Anzahl von Atomgruppen — wie die Nitro- und Amidogruppe — den entgegengesetzten Einfluss ausüben. Schütze bezeichnet die ersteren als bathochrome, die letzteren als hypsochrome Gruppen.

Der Einfluss der Substitution auf die Absorptionsspektren ist ferner systematisch von G. Krüss untersucht worden[7]); sodann auch von

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 9, 522.

[2]) Wohl zuerst ausgesprochen in dem von Nietzki verfassten Artikel „Organische Farbstoffe“ in Ladenburgs Handwörterbuch der Chemie; Sonderabdruck, Breslau 1886, S. 34, aus welchem später des Verfassers „Chemie der organischen Farbstoffe“ hervorging.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 14, 391.

[4]) Berl. akad. Ber. 34, 715; Ber. d. d. chem. Ges. 21, Ref. 776a.

[5]) Diese Zeitschr. 10, 673. [6]) Diese Zeitschr. 9, 109.

[7]) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2051; 18, 1426.

C. Liebermann und St. v. Kostanecki[1]) und von A. Bernthsen und A. Goske[2]). Aus ihren Beobachtungen schien sich der Schluss zu ergeben, dass die Absorption als eine rein additive Eigenschaft der Materie zu betrachten ist. Spätere Arbeiten von Krüss und anderen, besonders eine neuere ausführliche Untersuchung von E. Vogel[3]) haben dagegen gezeigt, dass sich auch in diesem Falle konstitutive Einflüsse geltend machen, insofern nicht nur die Art und Zahl der eintretenden Substituenten, sondern auch deren Stellung im Molekül die Absorption in wesentlicher Weise beeinflusst.

Eine wichtige Untersuchung führte W. Ostwald[4]) an 300 Farbstoffen aus, um festzustellen, ob die Materie im ionisierten Zustande ähnliche Farben-, bezw. Absorptionserscheinungen zeigt, wie im nicht ionisierten. Das Ergebnis war ein positives: bei genügender Verdünnung zeigen die Salze ein und derselben Base mit verschiedenen ungefärbten Säuren, und umgekehrt genau dieselben Absorptionsspektren, so dass diese nicht auf die Salze als solche, sondern auf deren Ionen zurückgeführt werden müssen.

Erwähnt werden muss hier noch der oft sehr wesentliche Einfluss des Lösungsmittels auf die Farbe. Allbekannt ist es ja, dass sich Jod in Alkohol mit brauner, in Schwefelkohlenstoff mit violettroter Farbe löst. Die meisten Azofarbstoffe zeigen in konzentriert schwefelsaurer Lösung eine ganz andere Farbe als in Wasser. Ob dies auf die Bildung lockerer Verbindungen zwischen den Teilchen des Lösungsmittels und des gelösten Körpers, oder auf andere Beeinflussung zurückzuführen ist, möge hier unerörtert bleiben. Für andere weniger auffallende Fälle nimmt man gewöhnlich die sogenannte Kundtsche Regel an, nach welcher ein Absorptionsstreifen durch den Einfluss des Lösungsmittels um so mehr nach dem roten Ende des Spektrums verschoben wird, je grösser die Dispersion des Lösungsmittels ist.

Obwohl die an einem überreichen Thatsachenmateriale gesammelten Erfahrungen dem Farbentechniker schon bis zu einem gewissen Grade ein Führer bei der Aufsuchung neuer Farbstoffe geworden sind, so ist die exakt wissenschaftliche Ausbeute hinsichtlich der Beziehungen zwischen Absorption und chemischer Konstitution eine noch recht bescheidene. Um so bemerkenswerter ist es, dass gerade die gewöhnlich für ungefärbt geltenden Körper bei der Beobachtung in dicken Schichten Absorptionserscheinungen zeigen, welche deutliche Gesetzmässigkeiten

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2327.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 20, 924.
[3]) Wied. Ann. 43, 449. [4]) Diese Zeitschr. 9, 579.

erkennen lassen. Es kann hier nur ganz kurz auf die interessanten Untersuchungen W. Springs[1]) verwiesen werden, welche ergaben, dass die Alkohole, wie überhaupt die organischen Hydroxylverbindungen, durch Röhren von 4 bis 26 m Länge beobachtet, gleich dem Wasser blau erscheinen; fehlt die Hydroxylgruppe, so ist die Färbung gelb. Die eingehendere Untersuchung liess deutlich erkennen, wie die verschiedenartigen optischen Einflüsse der Kohlenstoffketten einerseits, und der Hydroxylgruppen andererseits sich in den einzelnen Verbindungen gewissermassen zu einer Resultierenden zusammensetzen

Von grossem Interesse sind ferner die, gleichfalls der neuesten Zeit angehörenden, und doch schon sehr umfangreichen Beobachtungen P. Drudes[2]), welche recht greifbare Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und der Absorption elektrischer Wellen ergeben haben, derartig, dass sie gewiss bald als erwünschtes Hilfsmittel zur Lösung von Konstitutionsproblemen herangezogen werden dürften.

In naher Beziehung zur Absorption steht die Fluorescenz. Dies möge das etwas ausführlichere Eingehen auf die Absorptionserscheinungen in den vorstehenden Zeilen rechtfertigen. Ohne Absorption keine Fluorescenz. Dieser Satz ist eine Folge des Gesetzes von der Erhaltung der Energie. Denn die Ausstrahlung von Licht unter dem Einflusse der Belichtung ist nur so zu verstehen, dass ein Teil der Lichtstrahlen absorbiert wird, und dass die so aufgenommene Energie, welche meist in Wärme, zuweilen auch in chemische Aktion umgesetzt wird, bei den fluorescierenden Körpern ganz oder teilweise als Licht, aber unter Abänderung der Wellenlänge, wieder ausgestrahlt wird. Diese heute als selbstverständlich erscheinende Beziehung ist schon 1854 von Stokes in seinen grundlegenden Arbeiten über die Fluorescenz experimentell bewiesen worden.

Die nahen Beziehungen zwischen Absorption und Fluorescenz zeigen sich auch noch in einem anderen Punkte. Bekanntlich ist eine langjährige Diskussion über die Gültigkeit der sogenannten Stokesschen Regel geführt worden, welche aussagt, dass das Fluorescenzlicht stets eine geringere Brechbarkeit besitzt als dasjenige, durch welches die Fluorescenz angeregt wurde. Die Richtigkeit dieser Regel wurde von Lommel bestritten. Schliesslich ist durch Stenger der Nachweis geführt worden, dass sie zwar für viele, sicher aber nicht für alle Körper

[1]) Acad. roy. de Belg. (1896) p. 246; (1897) p. 165.

[2]) Wied. Ann. 58, 1; Ber. d. d. chem. Ges. 30, 940.



gilt. Besonders die stark gefärbten Stoffe, also diejenigen, welche eine ausgesprochene auswählende Absorption für die sichtbaren Lichtwellen besitzen, folgen der Stokesschen Regel nicht. Es ist gewiss kein Zufall, dass diese Körper meist auch die Erscheinung der anomalen Dispersion zeigen.

Nach Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung der Körper und ihrer Fähigkeit, zu fluorescieren, ist bis jetzt noch wenig gesucht worden. Auch hier ist ein erster Versuch vor etwa 17 Jahren von C. Liebermann[1]) gemacht worden. Er wies darauf hin, dass in der Anthracenreihe Färbung und Fluorescenz sich ausschliessen; so fluoresciert das farblose Anthracen, während das gefärbte Anthrachinon kein Fluorescenzvermögen besitzt. Wenn wir von einzelnen zerstreuten und gelegentlichen Bemerkungen absehen, ist in dem langen, seitdem verstrichenen Zeitraume kaum irgend etwas geschehen, um der Frage näher zu treten. Nur kürzlich ist im Ostwaldschen Laboratorium, im Anschlusse an die oben erwähnten Untersuchungen über die Farbe der Ionen, von E. Buckingham das Problem behandelt worden, ob die Ionen auch fluorescieren können[2]). Die wohl allbekannte Erscheinung, dass bei Körpern von ausgesprochen saurem, basischem oder salzartigem Charakter die Fluorescenz wässeriger oder alkoholischer Lösungen mit zunehmender Verdünnung steigt, spricht von vornherein hierfür. Die Versuche Buckinghams haben gezeigt, dass dem in der That so ist, obwohl die Fluorescenz — ebenso wie die Farbe keineswegs — als eine ausschliessliche Funktion der ionisierten Materie gelten kann.

Von grossem Interesse ist die Frage, ob die Fluorescenz, gleich der Farbe, eine allgemeine Eigenschaft der Körper ist. In dieser Hinsicht sind in erster Linie wieder die schönen Versuche von W. Spring[3]) zu erwähnen, welcher eine grössere Anzahl organischer Verbindungen in seinen langen Röhren auch nach dieser Richtung untersuchte. Er gelangte zu dem Ergebnisse, dass die cyklischen Kohlenwasserstoffe von der Sättigungsstufe des Benzols sämtlich schwache Fluorescenz besitzen; bei terpenartigen, ebenso wie an den Körpern der Fettreihe konnte die Erscheinung dagegen nicht beobachtet werden. „Es scheint daher, dass diese schwache Fluorescenz eine Eigentümlichkeit des Benzols ist, wie die blaue Farbe eine solche des Wassers; Fluorescenz und Farbe nehmen beide in dem Maasse ab, als die Komplikation der

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 13, 913.
[2]) Diese Zeitschr. 14, 129.
[3]) Acad. roy. de Belg. (1897), p. 180.

Benzol- oder Wasserderivate zunimmt, um schliesslich bei gewissen Körpern von äusserster Kompliziertheit wieder zu erscheinen."

Von ausserordentlichem Einflusse auf die Fluorescenz — mehr noch als auf die Farbe — ist das Lösungsmittel. Ein Körper kann in gewissen Lösungsmitteln fluorescieren, in anderen nicht; ausserdem wird die Art des Fluorescenzlichtes durch die Farbe beeinflusst. Es scheint, dass in den Fällen, in welchen die Absorption der Kundtschen Regel folgt, diese auch für das Fluorescenzspektrum gilt. Andererseits hat G. C. Schmidt[1]) eine Reihe von Körpern, an welchen meist keine Fluorescenz beobachtet wird, in festen Lösungen untersucht, und gelangte dabei zu dem Ergebnisse, „dass alle festen Körper zu fluorescieren vermögen, falls man sie nur in das geeignete Lösungsmittel einbettet". Da die festen Körper, falls sie fluorescieren, auch fast stets längere Zeit nachleuchten, so hat Schmidt seine Beobachtungen mit dem Phosphoroskop angestellt. Es ist aber doch wohl zweifelhaft, ob diese Erscheinungen mit der gewöhnlichen Fluorescenz ohne weiteres in Parallele gestellt werden können; sind ja E. Wiedemann und G. C. Schmidt durch ihre vor wenigen Jahren angestellten Untersuchungen über Luminescenz zu dem Schlusse gelangt, dass Fluorescenz und Phosphorescenz ihrem Wesen nach nahe verwandte, aber nicht identische Vorgänge sind[2]).

Untersuchungen, welche von der Frage nach der näheren Konstitution des Fluoresceïns ihren Ausgang nahmen und mich seit einer Reihe von Jahren beschäftigt haben, brachten mich vielfach mit fluorescierenden Körpern in Berührung. Die hierbei gesammelten Erfahrungen führten zu einigen allgemeinen Schlussfolgerungen, welche gewisse Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution erkennen liessen und dazu aufforderten, ihre Gültigkeit an einem weiteren Beobachtungsmateriale zu prüfen. Ich bin mir wohl bewusst, dass die Thatsachen, welche ich zur Beleuchtung der Frage beibringen kann, bisher sehr lückenhaft sind; vor allem fehlt noch eine physikalische Bearbeitung derselben. Dennoch erscheint es mir nicht ungeeignet, das teils von mir, teils von anderen gesammelte Material einmal zusammenzustellen und es unter einem allgemeineren Gesichtspunkte zu betrachten.

Dabei wird es aber von vornherein nötig sein, sich eine weitgehende Beschränkung aufzuerlegen. Einesteils soll hier nur von solchen Körpern die Rede sein, welche schon bei gewöhnlicher Beobachtung, ohne An-

[1]) Wied. Ann. 58, 103; Habilitations-Schrift, Erlangen 1896.

[2]) Diese Zeitschr. 18, 551.

wendung besonderer optischer Hilfsmittel, deutliche Fluorescenz zeigen, ebenso wie die Untersuchungen über Beziehungen zwischen Farbe und chemischer Konstitution zunächst nur solche Stoffe in Betracht gezogen haben, welche schon dem Auge ohne weiteres als gefärbt erscheinen. Auch werden wir uns vorläufig im allgemeinen auf die Thatsache der Fluorescenz beschränken müssen, ohne auf die Natur des Fluorescenzlichtes schon jetzt näher eingehen zu können.

Ferner ist es einstweilen unmöglich, alle fluorescierenden Körper unter gemeinsame Gesichtspunkte zu bringen. Flussspath, Uranglas, Doppelcyanide der Platinmetalle, Chininsalze, Fluoresceïn sind doch zu heterogener Natur, um sie unmittelbar zu vergleichen. Die nachfolgenden Erörterungen werden sich vielmehr nur auf wenige Gruppen organischer Verbindungen erstrecken, welche einerseits schon eine gewisse Familienähnlichkeit aufweisen, und deren einzelne Glieder andererseits einander genügend nahe stehen, um den Einfluss der Zusammensetzung auf die Fluorescenz erkennen zu lassen.

Endlich soll auch nur die Fluorescenz in flüssiger Lösung erörtert werden; besonders in Rücksicht auf den Umstand, dass das Fluorescenzlicht krystallisierter Körper — im Gegensatze zu demjenigen der Flüssigkeiten — im allgemeinen polarisiert ist, woraus hervorgeht, dass der Prozess hier ein wesentlich anderer ist, als bei den flüssigen Lösungen.

Gruppe des Fluoresceïns.

Das Fluoresceïn ist ein Körper von saurem Charakter. Seine gelb gefärbten Alkalilösungen besitzen eine grüne Fluorescenz, deren Intensität so enorm ist, dass sie schon mehrfach benutzt wurde, um den unterirdischen Zusammenhang von Flussgebieten nachzuweisen. Seiner chemischen Natur nach gehört der Körper zu den von A. von Baeyer 1874 entdeckten Phtaleïnen, und ist wie diese ein Derivat des Triphenylmethans. Er entsteht durch Kondensation von Phtalsäureanhydrid und Resorcin; seine Konstitution entspricht der Formel[1]):

[1]) Untersuchungen der letzten Zeit haben es wahrscheinlich gemacht, dass dem Fluoresceïn eine chinoide Konstitution, entsprechend der Formel

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad /OH \\ \qquad\quad /C_6H_3\langle \\ C_6H_4 . C\langle \qquad\quad >O \\ | \qquad\quad \backslash\backslash C_6H_3\langle \\ COOH \qquad\qquad \backslash\backslash O \end{array}$$

zuzuschreiben ist, und dass sich von dieser die gefärbten Fluoresceïnderivate ableiten, die ungefärbten aber von der obigen Laktonformel. Da einerseits diese

$$\begin{array}{l} C_6H_4.C \left\langle \begin{array}{l} C_6H_3 \langle \begin{array}{l} OH \\ \end{array} \\ \qquad\qquad O \\ C_6H_3 \langle \begin{array}{l} OH \end{array} \end{array} \right. \\ | \quad\;\; | \\ CO—O \end{array}$$

Bezüglich der näheren Strukturverhältnisse war man bis vor etwa 10 Jahren allgemein der Ansicht, dass der Phtalsäurerest den Sauerstoffatomen der beiden Resorcinreste gegenüber die Metastellung einnimmt. Diese Ansicht hat sich aber als irrig erwiesen. Es konnte gezeigt werden, dass das Fluoresceïn seine Entstehung einer Orthoparakondensation verdankt, und dass ihm die weiter aufgelöste Formel

$C_6H_4.CO$ — O — C (Strukturformel mit drei Sechsringen, HO, OH, O)

zugeschrieben werden muss [1].

In naher Beziehung zum Fluoresceïn steht ein Körper, welcher bei der Darstellung des Phenolphtaleïns aus Phtalsäureanhydrid und Phenol als Nebenprodukt erhalten wird, und welchen A. Baeyer als Phenolphtaleïnanhydrid bezeichnet hat. Ich habe für denselben die Formel

$C_6H_4.CO$ — O — C (Strukturformel mit drei Sechsringen, O)

bewiesen und ihn — da er hiernach als Muttersubstanz der Fluoresceïngruppe erscheint — mit dem Namen Fluoran belegt. Seiner Zusam-

Frage noch immer nicht als ganz entschieden betrachtet werden kann, dieselbe andererseits nicht in näherer Beziehung zu den Fluorescenzerscheinungen zu stehen scheint, so soll hier im allgemeinen die bisher übliche Formulierung beibehalten werden.

[1]) R. Meyer und O. Oppelt, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 3376; R. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 1412; R. Meyer und H. Hoffmeyer, Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1385. 2118; R. Meyer und E. Saul, Ber. d. d. chem. Ges. 25, 3587; R. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 204; C. Graebe, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 28; L. Matras, Chemiker-Zeitg. 19, 408; G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 312; R. und H. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1576; 29, 2623.

mensetzung entsprechend ist das Fluoran ein indifferenter Körper, der sich in Alkalilaugen nicht auflöst. Dagegen giebt es mit konzentrierter Schwefelsäure eine gelbe Lösung, welche eine der alkalischen Fluoresceïnlösung ähnliche, aber schwächere grüne Fluorescenz zeigt. Fluoresceïn löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit ganz ähnlichen Erscheinungen.

Das Fluoresceïn nimmt unter den Phtaleïnen eine besondere Stellung ein: das ihm sonst nahestehende Phenolphtaleïn:

$$C_6H_4.CO$$
$$O$$
$$C$$
$$HO \qquad\qquad OH$$

löst sich in Alkali mit karmoisinroter Farbe ohne jede Spur von Fluorescenz. Vergleicht man seine Formel mit derjenigen der beiden fluorescierenden Verbindungen, so erkennt man sofort einen auffälligen Unterschied. Die Moleküle des Fluorans und des Fluoresceïns enthalten einen aus fünf Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom bestehenden sechsgliedrigen Ring, welcher dem Phenolphtaleïn fehlt. Dieses Gebilde

$$C$$
$$C \qquad C$$
$$C \qquad C$$
$$O$$

muss deshalb in den ersten beiden Körpern der Träger der Fluorescenz sein. Dasselbe existiert aber auch für sich in der als Pyron (oder Pyrokoman) bekannten Verbindung

$$CO$$
$$HC \qquad CH$$
$$HC \qquad CH$$
$$O$$

sowie in einigen Derivaten desselben. Es ist deshalb auch als Pyronring bezeichnet worden.

Am Pyron ist indessen keine Fluorescenz beobachtet worden. Sie scheint in seinem Moleküle gewissermassen latent zu ruhen und erst durch die Verknüpfung mit zwei Benzolkernen, wie sie im Fluoran und Fluoresceïn vorhanden ist, hervorgerufen zu werden. So zeigt denn auch das Diphenylpyron

$$\begin{array}{c} CO \\ HC \diagup \quad \diagdown CH \\ \| \qquad \| \\ C_6H_5.C \diagdown \quad \diagup C.C_6H_5 \\ O \end{array}$$

in konzentrierter Schwefelsäure intensiv violette Fluorescenz[1]. Ähnlich verhält es sich mit den die Farbe bedingenden Atomgruppen. Diese ist z. B. bei den Azokörpern an die chromophore Azogruppe $-N{=}N-$ geknüpft. Aber das Azoimid, $NH\langle\begin{smallmatrix} N \\ \| \\ N \end{smallmatrix}$, und selbst das Diazobenzol, $C_6H_5.N{=}N.OH$, ist farblos, und erst durch die zweiseitige Verknüpfung mit dem Benzolkerne entsteht das tief rotgelbe Azobenzol, $C_6H_5.N{=}N.C_6H_5$.

Die Ansicht, dass die auffallenden physikalischen Eigenschaften des Fluorans und Fluoresceïns auf die Anwesenheit des Pyronringes zurückzuführen sind, fand eine Stütze in älteren Beobachtungen Baeyers. Er hatte festgestellt, dass unter den Homologen des Phenols das *o*-Kresol ein wahres Phtaleïn bildet, *p*-Kresol dagegen, in welchem die *p*-Stellung gegenüber der Hydroxylgruppe besetzt ist, ein Anhydrid[2]. Den beiden Körpern können nur die folgenden Formeln erteilt werden:

$C_6H_4.CO$ — O — C; CH_3, HO / CH_3, OH

o-Kresolphtaleïn

$C_6H_4.CO$ — O — C; CH_3 / CH_3; O

p-Kresolphtaleïnanhydrid,
p-Kresofluoran.

Dementsprechend löst sich das *o*-Kresolphtaleïn in Alkali mit violetter Farbe und ohne Fluorescenz; das Produkt aus *p*-Kresol dagegen ist alkaliunlöslich und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure, als wahres Homologes des Fluorans, mit starker grüngelber Fluorescenz.

Das α-Naphtol, in welchem, wie im Phenol, die Parastellung gegenüber dem OH unbesetzt ist, bildet ein Phtaleïn und ein Fluoran[3])

[1]) Fr. Feist, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 3734.

[2]) Lieb. Ann. **202**, 153; **212**, 340.

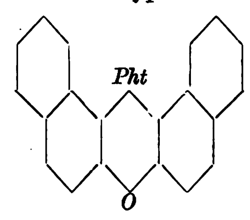
[3]) Das Zeichen *Pht* soll in diesen und den folgenden Formeln den Phtalsäurerest $C_6H_4.CO$ — O — C bezeichnen.

α-Naphtolphtaleïn [1])

α-Naphtofluoran [2]).

Ersteres verhält sich durchaus wie ein Phtaleïn. Das α-Naphtofluoran löst sich in Schwefelsäure mit rotgelber Farbe und lässt in dieser Lösung zunächst keine Fluorescenz erkennen. Bei genauerer Beobachtung findet man aber, dass sie doch vorhanden ist. Am besten zeigt sie sich, wenn man mittels einer Linse — eine gewöhnliche Lupe genügt vollkommen — direktes Sonnenlicht darauf konzentriert. Man bemerkt dann, wenn der Brennpunkt hinter die Gefässwand fällt, auf dieser an der Eintrittsstelle des Lichtes einen gelben Kreis, und, von diesem ausgehend, einen ebenso gefärbten Strahlenkegel, welcher die Flüssigkeit durchsetzt. Offenbar entgeht die gar nicht so schwache Fluorescenz der gewöhnlichen Beobachtung nur deshalb, weil die Farbe des Fluorescenzlichtes sich nicht genügend von derjenigen der Flüssigkeit unterscheidet.

Das β-Naphtol, dessen Parastellung wie im *p*-Kresol besetzt ist, giebt kein Phaleïn, wohl aber ein typisches Fluoran:



β-Naphtofluoran [3]).

Dasselbe löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit feurig rotgelber Fluorescenz.

Einfluss der Substitution.

Wird in den Körpern der Fluoran-, bez. Fluoresceïngruppe Wasserstoff durch schwerere Atome oder Atomkomplexe ersetzt, so wird die

[1]) J. Grabowski, Ber. d. d. chem. Ges. **4**, 725.

[2]) Derselbe, ebendas. 661; R. Meyer, ebendas. **26**, 207.

[3]) R. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1414. 2600; **26**, 206. Neben der oben gegebenen sind für das β-Naphtofluoran noch zwei andere Strukturformeln denkbar, aber wenig wahrscheinlich.



Fluorescenz, soweit meine Erfahrungen reichen, erheblich geschwächt. Dies scheint freilich bei flüchtiger Betrachtung gerade für das Fluoresceïn selbst nicht zuzutreffen. Seine Fluorescenz wird im allgemeinen in alkalischer Lösung beobachtet und übertrifft dann diejenige des Fluorans in sehr hohem Masse. Fluoran ist in Alkali unlöslich; in konzentrierter Schwefelsäure zeigt es eine mässige gelbgrüne Fluorescenz. Offenbar sind aber die alkalische Fluoresceïn- und die schwefelsaure Fluoranlösung nicht vergleichbar. In der That gestaltet sich das Verhältnis ganz anders, wenn man die beiden Körper unter denselben Umständen, nämlich beide in konzentriert schwefelsaurer Lösung, beobachtet. Fluoresceïn löst sich darin mit dunkelgelber Farbe und grüner Fluorescenz; die Farbe ist dunkler, die Fluorescenz aber viel schwächer als die der schwefelsauren Fluoranlösung.

Gegen Alkohol zeigen beide Körper ein eigentümliches Verhalten. Fluoran löst sich darin farblos und ohne eine erkennbare Spur von Fluorescenz. Die alkoholische Fluoresceïnlösung dagegen ist gelb gefärbt; sie besitzt eine schwache, aber deutliche grüne Fluorescenz, welche sowohl durch Zusatz von Säure als von Alkali verstärkt wird. Die Ursache dieser, von den sonstigen Erfahrungen abweichenden Erscheinungen muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Werden mittels Phosphorpentachlorids die Hydroxyle des Fluoresceïns durch Chlor ersetzt, so entsteht das sogenannte Fluoresceïnchlorid, welches nichts anderes ist als ein Dichlorfluoran. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, merklich ohne Fluorescenz[1]).

Die folgende Zusammenstellung wird die Beziehung zwischen Fluorescenz (in konzentrierter Schwefelsäure) und chemischer Zusammensetzung bei diesen einfachsten Gliedern der Fluorangruppe noch deutlicher hervortreten lassen:

Pht / *O*	*HO* — *Pht* / *O* — *OH*	*Cl* — *Pht* / *O* — *Cl*
Fluoran fluoresciert ziemlich stark	Fluoresceïn Dioxyfluoran fluoresciert schwach	Fluoresceïnchlorid Dichlorfluoran fluoresciert nicht merklich.

Da $Cl > OH > H$, so ergiebt sich aus diesen Erfahrungen der Schluss, dass mit zunehmendem Gewichte der in die Benzolkerne ein-

[1]) Auch Di- und Tribromfluoran lösen sich in Schwefelsäure mit gelber Farbe und ohne Fluorescenz.

gefügten Atomgruppen die Fluorescenz abnimmt. Hiermit in Übereinstimmung konnte ich konstatieren, dass die substituierten Fluoresceïne — soweit sie mir zugänglich sind — in konzentrierter Schwefelsäure sich sämtlich ohne bemerkbare Fluorescenz lösen. Es wurden in dieser Hinsicht die folgenden Körper geprüft, denen ich die Farbe ihrer Schwefelsäurelösung beifüge[1]):

Tetranitrofluoresceïn	$C_{20}H_8(NO_2)_4O_5$	hellgelb
Dibromfluoresceïn	$C_{20}H_{10}Br_2O_5$	desgl.
Tetrabromfluoresceïn (Eosin)	$C_{20}H_8Br_4O_5$	dunkelgelb
Dibromdinitrofluoresceïn	$C_{20}H_8Br_2(NO_2)_2O_5$	rotgelb
Tetrajodfluoresceïn	$C_{20}H_8J_4O_5$	desgl.
{Dichlortetrabromfluoresceïn	$C_{20}H_6Cl_2Br_4O_5$	} desgl.
{Tetrachlortetrabromfluoresceïn (Phloxin)	$C_{20}H_4Cl_4Br_4O_5$	}
{Dichlortetrajodfluoresceïn	$C_{20}H_6Cl_2J_4O_5$	} desgl.
{Tetrachlortetrajodfluoresceïn (Rose bengale)	$C_{20}H_4Cl_4J_4O_5$	}

Untersucht man die Alkalisalze dieser Körper in sehr verdünnter wässeriger und alkoholischer Lösung, so ergiebt sich folgendes:

	Farbe der Lösung	Fluoreszenz in Wasser	Fluoreszenz in Alkohol
Fluoresceïn	gelb	sehr stark	sehr stark
Tetranitrofluoresceïn	gelb	nicht bemerkbar	wird gefällt
Dibromfluoresceïn	hellgelbrot	schwach	ziemlich stark
Tetrabromfluoresceïn (Eosin)	hellgelbrot	schwach	ziemlich stark
Dibromdinitrofluoresceïn	rot	sehr schwach	schwach
Tetrajodfluoresceïn	rot	kaum bemerkbar	schwach
{Dichlortetrabromfluoresceïn} {Tetrachlortetrabromfluoresceïn} (Phloxin)	rot	schwach	ziemlich stark
{Dichlortetrajodfluoresceïn} {Tetrachlortetrajodfluoresceïn} (Rose bengale)	bläulich rot	nicht bemerkbar	sehr schwach

Die in obiger Tabelle gemachten Angaben können selbstverständlich nur als sehr annähernd vergleichsweise Schätzungen gelten. Dies um so mehr, als die Farbe der Fluorescenz bei den einzelnen Körpern zum Teil erheblich abweicht; sie ist z. B. bei Eosin und Phloxin feurig

[1]) Die Mehrzahl der hier und im folgenden angeführten Körper erhielt ich, grösstenteils in schön krystallisierter Form, durch die Freundlichkeit der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh., bezw. der Firma L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M.

rotgelb, gegenüber dem Grün der Fluoresceïnlösungen. Im allgemeinen ist auch hier zu erkennen, dass die Fluorescenz mit der Zahl und Masse der substituierenden Gruppen abnimmt: kein einziges der Substitutionsprodukte erreicht das Fluoresceïn auch nur annähernd an Intensität des ausgesandten Fluorescenzlichtes.

Ferner aber ergiebt sich, dass die Substituenten keineswegs proportional ihrer Masse wirken, vielmehr kommt offenbar daneben ihre chemische Natur, und wahrscheinlich auch ihre Stellung im Moleküle in Betracht. Zwar fluoresciert Tetrajodfluoresceïn erheblich schwächer als die an Masse geringere Tetrabromverbindung (Eosin); aber auch das Dibromdinitrofluoresceïn, dessen Substituenten geringere Masse besitzen, als diejenigen des Eosins, zeigt gegenüber dem Eosin eine verminderte Fluorescenz; und im Tetranitrofluoresceïn ist die Fluorescenz ganz vernichtet, trotzdem das Gewicht der Nitrogruppe nicht viel mehr als die Hälfte von demjenigen des Bromatoms beträgt ($NO_2 = 46$; $Br = 80$). Der Nitrogruppe wohnt also eine ganz besonders stark fluorescenzwidrige Wirkung inne.

Bemerkenswert ist ferner, dass die Fluorescenz des gechlorten Tetrabromfluoresceïns (Phloxin) derjenigen des Eosins ungefähr gleich kommt; auch zwischen Tetrajodfluoresceïn und seinen Chlorderivaten (Rose bengale) ist nur ein mässiger Unterschied. Die beiden nicht chlorierten Farbstoffe enthalten die Halogenatome in den Resorcinresten des Fluoresceïns:

$$\begin{array}{l} C_6H_4.C<\begin{matrix}C_6HBr_2 \\ C_6HBr_2\end{matrix}>O \quad \begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix} \\ \;|\qquad | \\ CO-O \end{array}$$

Tetrabromfluoresceïn
(Eosin)

$$\begin{array}{l} C_6H_4.C<\begin{matrix}C_6HJ_2 \\ C_6HJ_2\end{matrix}>O \quad \begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix} \\ \;|\qquad | \\ CO-O \end{array}$$

Tetrajodfluoresceïn.

Phloxin und Rose bengale unterscheiden sich von den vorigen dadurch, dass noch zwei, bez. vier Chloratome in den Phtalsäurerest eingetreten sind:

$$\begin{array}{l} C_6H_2Cl_2.C<\begin{matrix}C_6HBr_2 \\ C_6HBr_2\end{matrix}>O \quad \begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix} \\ \;|\qquad\qquad | \\ CO-\!\!-\!\!-O \end{array}$$

Dichlortetrabromfluoresceïn

$$\begin{array}{l} C_6H_2Cl_2.C<\begin{matrix}C_6HJ_2 \\ C_6HJ_2\end{matrix}>O \quad \begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix} \\ \;|\qquad\qquad | \\ CO-\!\!-\!\!-O \end{array}$$

Dichlortetrajodfluoresceïn

$$\begin{array}{l} C_6Cl_4.C<\begin{matrix}C_6HBr_2 \\ C_6HBr_2\end{matrix}>O \quad \begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix} \\ \;|\qquad | \\ CO-O \end{array}$$

Tetrachlortetrabromfluoresceïn
(Phloxin)

$$\begin{array}{l} C_6Cl_4.C<\begin{matrix}C_6HJ_2 \\ C_6HJ_2\end{matrix}>O \quad \begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix} \\ \;|\qquad | \\ CO-O \end{array}$$

Tetrachlortetrajodfluoresceïn
(Rose bengale).

Demnach bewirken die Halogene eine viel geringere Schwächung der Fluorescenz, wenn sie sich im Phtalsäurereste befinden, als wenn sie in die Resorcinreste eintreten.

Die im vorstehenden besprochenen Substitutionen betreffen ausschliesslich die Benzolkerne des Fluoresceïnmoleküls. Werden die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen durch Alkoholradikale ersetzt, so entstehen die Äther des Fluoresceïns. Diese Körper, deren Halogenderivate zum Teil als spritlösliche Eosine von technischer Bedeutung sind, waren in letzter Zeit, in Rücksicht auf die oben gestreifte Frage der Lakton- oder Chinonformel des Fluoresceïns, Gegenstand der Untersuchung. Nach den über diese Verbindungen gemachten Angaben fluorescieren sie sämtlich, und zwar sowohl die gefärbten als die farblosen, je nach ihrer chemischen Natur in alkalischer Lösung oder in konzentrierter Schwefelsäure. — Wird ein Sauerstoffatom des Phtalsäurerestes durch aromatische Aminreste ersetzt, so entstehen die Anilide und Hydrazide, z. B.

$$
\begin{array}{l}
C_6H_4.C< \begin{array}{l} C_6H_3(OH) \\ \quad > O \\ C_6H_3(OH) \end{array} \\
\quad | \qquad | \\
C_6H_5.N{=}C{-}O
\end{array}
$$

Dieses Fluoresceïnanilid löst sich in Alkali farblos und mit grüner Fluorescenz.

Ein näheres Eingehen auf die Äther, Anilide und ähnliche Derivate erscheint hier nicht geboten, und möge ein Hinweis auf die Litteratur genügen[1]. Ein besonderer Fall soll weiter unten noch kurz erwähnt werden.

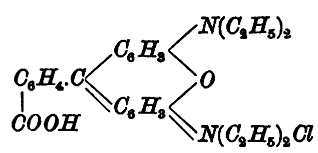
Eine andere Art Substitution besteht in dem Eintritt basischer Gruppen in das Fluoran. Diese führt zu den technisch wichtigen Farbstoffen der Rhodamingruppe[2]. Dieselben können als Fluoresceïn betrachtet werden, dessen Hydroxylgruppen durch Aminreste ersetzt sind; ihre weit intensivere Färbung, sowie besonders ihr Verhalten bei der Alkylierung lässt aber schliessen, dass die Rhodamine stets in der chinoiden Form auftreten[3], z. B.:

---

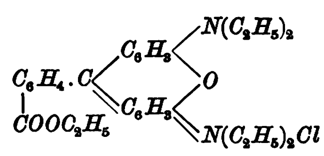
[1]) O. Fischer und E. Hepp, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2236; **27**, 2791 R. Nietzki und P. Schröter, ebendas. **28**, 44. R. Meyer und E. Saul, ebendas. **26**, 1271.

[2]) Bad. Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh., D. R. P. 44002 v. 13. Nov. 1887, nebst zahlreichen Zusatzpatenten; Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M., D. R. P. 48367 v. 3. Juli 1888 und Zusatzpatente. Der Entdecker der Rhodamine ist M. Ceresole.

[3]) A. Bernthsen, Chem.-Ztg. **16**, 1956.



Die Rhodamine sind sehr kräftige, bläulichrote Farbstoffe, deren Lösungen durchweg eine feurigrotgelbe Fluorescenz besitzen. Dieselbe ist auch den als Anisoline bezeichneten Rhodaminestern



eigen. Es ist zu betonen, dass in allen diesen Körpern die basischen Gruppen dieselbe Stellung einnehmen, wie die Hydroxylgruppen des Fluoresceïns.

Einfluss der Isomerie.

Wie das Resorcin oder 1, 3-Dioxybenzol, so kondensieren sich auch dessen Isomere, das 1, 2-Dioxybenzol — Brenzkatechin — und das 1, 4-Dioxybenzol — Hydrochinon — mit Phtalsäureanhydrid. Aber die Phtaleïne dieser Körper unterscheiden sich in sehr bemerkenswerter Weise von dem Fluoresceïn: Brenzkatechinphtaleïn löst sich in Alkali mit blauer, Hydrochinonphtaleïn mit violetter Farbe, beide ohne Fluorescenz.

Die Zusammensetzung des Brenzkatechinphtaleïns konnte nicht sicher ermittelt werden, da es sich nicht im krystallinischen Zustande erhalten liess. Auf Grund seines Verhaltens gegen *m*-Nitrobenzoylchlorid in alkalischer Lösung haben ihm Baeyer und Kochendoerfer[1]) die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_4.C{<}\begin{array}{l}C_6H_3(OH)_2\\ C_6H_3(OH)_2\end{array} \\ \,|\qquad\ | \\ CO{-}O \end{array}$$

erteilt, wonach es nicht mit dem Fluoresceïn isomer wäre, sondern mit dessen Hydrat. Ob dieser Schluss vollkommen bindend ist, mag dahingestellt bleiben; jedenfalls wird es zweckmässig sein, das Brenzkatechinphtaleïn aus der folgenden Betrachtung auszuscheiden.

Das Hydrochinonphtaleïn hat aber bestimmt die Zusammmensetzung des Fluoresceïns. Auch haben Untersuchungen, welche im hiesigen Laboratorium angestellt wurden[2]), gezeigt, dass es einen Anhydrid-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 22, 2196 (1890).

[2]) R. und H. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2959 (1895).

ring von grosser Beständigkeit enthält. Hiernach kann seine Konstitution kaum anders aufgefasst werden, als entsprechend derjenigen des Fluoresceïns:

$C_6H_4.CO$ — O — C; HO, OH, O

Fluoresceïn

$C_6H_4.CO$ — O — C; HO, OH, O

Hydrochinonphthaleïn.

Es ist dann gleichfalls ein Dioxyfluoran, welches denselben Pyronring enthält, wie das Fluoresceïn und sich von diesem nur durch die Stellung der Hydroxylgruppen unterscheidet. Diese letztere muss die sehr abweichenden Eigenschaften beider Körper, insbesondere das verschiedene optische Verhalten ihrer alkalischen Lösungen erklären.

Man könnte dem gegenüber vielleicht geltend machen, dass bei der Auflösung des Hydrochinonphtaleïns in Alkali doch der Pyronring gesprengt wird, und dass demnach nicht das Phtaleïn als solches, sondern sein Hydrat in Lösung geht. Aber einmal spricht hiergegen das Verhalten bei der Benzoylierung in alkalischer Lösung[1]), sodann zeigen die weiter mitzuteilenden Erfahrungen, dass die Stellung der Hydroxylgruppen auch in anderen Fällen einen derartigen Einfluss sehr wohl geltend machen kann. — Ferner löst sich Hydrochinonphtaleïn auch in konzentrierter Schwefelsäure ohne Fluorescenz; eine Sprengung des Pyronringes ist hierbei aber wohl sicher ausgeschlossen.

Wie Brenzkatechin und Hydrochinon, so zeigt auch das dem Resorcin direkt homologe Orcin

CH_3; HO, OH

ein abweichendes Verhalten gegen Phtalsäureanhydrid. Die Reaktion wurde zuerst im Jahre 1874 von Emil Fischer im Baeyerschen Laboratorium studiert[2]). Das dabei erhaltene Orcinphtaleïn ist seiner Zusammensetzung nach ein wahres Homologes des Fluoresceïns:

$$C_6H_4.C{<}^{C_6H_2.CH_3}_{C_6H_2.CH_3}{>}O \quad (OH,\ OH);\quad C_6H_4 - CO - O - C$$

[1]) R. und H. Meyer, l. c. [2]) Lieb. Ann. 183, 63.



Aber seine Alkalilösung ist violettrot und fluoresciert nicht. Das Orcinphtaleïn steht hiernach dem Phenolphtaleïn näher, als dem Fluoresceïn. Diese Thatsache hatte seiner Zeit zur Aufstellung der oben erwähnten Hypothese geführt, dass bei der Fluoresceïnbildung der Phtalsäurerest in die (beim Orcin durch die Methylgruppe besetzte) Metastellung zu den Sauerstoffatomen der Resorcinmoleküle tritt. Nach Widerlegung dieser Ansicht erschien es wichtig, das Orcinphtaleïn einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen, um wo möglich die Ursache seines abweichenden Verhaltens zu ermitteln. Bei der Ausführung der in dieser Absicht unternommenen Versuche[1]) ergab sich die überraschende Thatsache, dass die Kondensation der Phtalsäure mit Orcin nicht zu einem, sondern zu drei verschiedenen Phtaleïnen führt. Eins derselben — als α-Orcinphtaleïn unterschieden — zeigt im wesentlichen die schon von E. Fischer angegebenen Eigenschaften; insbesondere löst es sich in Alkali mit karminroter Farbe und ohne Fluorescenz. Das zweite — β-Orcinphtaleïn — giebt eine kirschrote, gleichfalls nicht fluorescierende Lösung; die Alkalilösung des dritten Körpers — γ-Orcinphtaleïn — ist gelbbraun gefärbt und zeigt die grüne Fluorescenz der alkalischen Fluoresceïnlösungen, aber in abgeschwächtem Grade.

Die drei Körper sind isomer und besitzen die Zusammensetzung des Orcinphtaleïns. Die α- und β-Verbindungen zeigen bei der Benzoylierung in alkalischer Lösung dasselbe Verhalten wie Hydrochinonphtaleïn, was für die Anwesenheit des Pyronringes in ihrem Moleküle spricht. Dieselbe Folgerung ergiebt sich für den γ-Körper aus seiner Ähnlichkeit mit dem Fluoresceïn.

Hiernach kann es kaum einem Zweifel unterliegen, dass bei der Vereinigung von Phtalsäure mit Orcin die drei strukturell möglichen Orcinphtaleïne gebildet werden:

I: $C_6H_4 . CO$, O, C; HO, OH; CH_3, CH_3; O

II: $C_6H_4 . CO$, O, C; CH_3, OH; HO, CH_3; O

III: $C_6H_4 . CO$, O, C; CH_3, CH_3; HO, OH; O

Welche der drei Formeln dem α- und welche dem β-Orcinphtaleïn zukommt, ist bisher nicht zu entscheiden; das γ-Orcinphtaleïn, welches ein wahres Homofluoresceïn ist, entspricht aber unzweifelhaft der

[1]) R. und H. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2627 (1896).

Formel III. Die Fluoresceïnnatur dieser Verbindung zeigt sich auch darin, dass sie mit Brom ein Homoëosin liefert, welches Seide ganz ähnlich wie Eosin färbt, ebenfalls aber etwas schwächer als dieses. α- und β-Orcinphtaleïn geben zwar gleichfalls Tetrabromsubstitute, dieselben haben aber durchaus kein Färbevermögen.

Hier zeigt sich also derselbe Einfluss der Isomerie, wie bei den Phtaleïnen der Dioxybenzole: Die Fluorescenz ist an die dem Fluoresceïn entsprechende Stellung der Hydroxylgruppen gebunden. Dass der Körper II nicht einmal geringe Fluorescenz besitzt, ist besonders bemerkenswert, da doch wenigstens eine seiner Hydroxylgruppen die Fluoresceïnstellung einnimmt. Wir werden in der weiter unten zu besprechenden Xanthongruppe einem analogen Falle begegnen.

Die im Vergleich mit Fluoresceïn verringerte Fluorescenz des γ-Orcinphtaleïns weist auf eine abschwächende Wirkung der Methylgruppen. Man könnte geneigt sein, diese auf die Vergrösserung der molekularen Masse zurückzuführen, aber letztere ist zur Erklärung der Erscheinung wohl kaum ausreichend. Das Molekulargewicht des Fluoresceïns ist 312, das des Orcinphtaleïns 340; die Abschwächung der Fluorescenz bei dem letzteren erscheint aber auch ohne Messung bedeutend grösser. Sie muss daher als eine spezifische Wirkung der Methylgruppen in derjenigen Stellung, welche sie im Moleküle des γ-Orcinphtaleïns einnehmen, betrachtet werden.

Ausser dem Orcin ist auch eine Anzahl sonstiger Homologen des Resorcins von verschiedenen Forschern auf ihre Fähigkeit zur Bildung von Fluoresceïnen geprüft worden. Da mir dieselben nicht zugänglich waren, so konnten sie bezüglich der Stärke ihrer Fluorescenz mit dem Fluoresceïn und γ-Orcinphtaleïn nicht verglichen werden. Es wird aber nicht ohne Interesse sein, die über die Frage vorliegenden Angaben hier kurz zusammenzustellen.

Kresorcin, Dioxytoluol, $CH_3:OH:OH = 1:2:4$, giebt beim Zusammenschmelzen mit Phtalsäureanhydrid die dem Fluoresceïn durchaus gleichende Verbindung $C_{22}H_{16}O_5$, welche durch Brom in ein Eosin übergeführt wird[1]).

Orcin, Dioxytoluol, $CH_3:OH:OH = 1:3:5$, liefert mit Phtalsäureanhydrid unter Mitwirkung eines Condensationsmittels die drei im Vorstehenden besprochenen isomeren Phtaleïne, darunter das wahre Orcinfluoresceïn.

---

[1]) E. Knecht, Lieb. Ann. 215, 83.

Dioxytoluol, $CH_3 : OH : OH = 1:2:6$, giebt die Fluoresceïnreaktion; die entstehende Verbindung wurde nicht isoliert[1]).

Dioxy-*m*-xylol, $CH_3 : CH_3 : OH : OH = 1:3:2:4$, desgleichen[2]).

β-Orcin, Dioxy-*p*-xylol, $CH_3 : CH_3 : OH : OH = 1:4:2:6$, giebt beim Zusammenschmelzen mit Phtalsäure kein Fluoresceïn; in Gegenwart von Schwefelsäure eine dem α-Orcinphtaleïn ähnliche Verbindung, welche aber nicht analysiert wurde[3]).

Dioxy-*m*-xylol, *m*-Xylorcin, $CH_3 : CH_3 : OH : OH = 1:3:4:6$[4]), verhält sich wie Mesorcin (s. unten).

Dioxy-*o*-xylol, vermutlich $CH_3 : CH_3 : OH : OH = 1:2:3:5$, giebt mit Phtalsäureanhydrid allein Fluoresceïnschmelze[5]).

Mesorcin, Dioxymesitylen, $CH_3 : CH_3 : CH_3 : OH : OH = 1:3:5:2:4$, verharzt mit Phtalsäureanhydrid allein; bei Anwesenheit von Schwefelsäure entsteht ein fluorescierendes Kondensationsprodukt, welches aber auch ohne Mitwirkung der Phtalsäure gebildet wird[6]).

Diisoamylresorcin giebt kein Fluoresceïn[7]).

An denjenigen *m*-Dioxybenzolen, welche eine freie *o*-Stellung gegenüber der einen und eine freie *p*-Stellung gegenüber der zweiten Hydroxylgruppe besitzen, ist also wenigstens die Fluoresceïnreaktion beobachtet worden — mit Ausnahme des β-Orcins. Das Verhalten dieses Körpers erscheint um so auffallender, als seine Konstitution gerade die Bildung eines Fluoresceïns ohne das Auftreten von Isomeren erwarten lässt, doch ist die Sache nicht genügend untersucht, um bestimmte Schlüsse daraus zu ziehen.

Im Anschluss an die durch die Isomerie verursachten Erscheinungen sei hier noch eine sehr merkwürdige Thatsache erwähnt. Im Verlaufe ihrer oben citierten Untersuchungen haben O. Fischer und E. Hepp das Fluoresceïnanilid und dessen Äther dargestellt.

Während nun das Anilid, wie schon oben angeführt, sich in Alkali farblos, aber mit grüner Fluorescenz löst, fluoresciert der Monomethyläther des Anilids zwar in konzentrierter Schwefelsäure, nicht aber in Alkali[8]):

---

1) C. Ullmann, Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 1964.
2) R. Wischin, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 3114.
3) E. Knecht, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 1070.
4) F. Pfaff, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 1351.
5) E. Pfannenstill, Journ. f. prakt. Chemie (2) **46**, 156.
6) E. Knecht, Lieb. Ann. **215**, 101.
7) W. Königs und C. Mai, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 2653.
8) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 396.

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\quad /OH \\ \qquad\qquad\qquad C_6H_3 \\ \qquad C_6H_4.C< \qquad\quad >O \\ \qquad\qquad\qquad C_6H_3 \\ C_6H_5N{=}C{-}{-}O \qquad\quad \backslash OH \end{array}$$

Fluoresceïnanilid, fluoresciert in alkalischer Lösung

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\quad /OCH_3 \\ \qquad\qquad\qquad C_6H_3 \\ \qquad C_6H_4.C< \qquad\quad >O \\ \qquad\qquad\qquad C_6H_3 \\ C_6H_5N{=}C{-}{-}O \qquad\quad \backslash OH \end{array}$$

Monomethylfluoresceïnanilid, fluoresciert in alkalischer Lösung nicht.

„Es ist also nur eine Hydroxylgruppe, welche dem Fluoresceïnanilid die Fähigkeit zu fluorescieren [1]) verleiht, und zwar diejenige, welche auch in den chinoiden Abkömmlingen als Phenolhydroxyl vorhanden ist. Wird diese Gruppe alkyliert, so hört die Fluorescenz auf [1]).“ Diese Erscheinung erinnert in gewissem Sinne an die bei den isomeren Orcinphtaleïnen gemachte Erfahrung: nur die γ-Verbindung, welche beide Hydroxyle in der Fluoresceïnstellung enthält, fluoresciert.

Einfluss des Lösungsmittels.

Dass die Fluorescenzerscheinungen in hohem Grade durch die Natur des Lösungsmittels beeinflusst werden, ist in den vorstehenden Darlegungen mehrfach betont worden.

Zunächst erfährt die Fluorescenz wohl immer mit zunehmender Verdünnung eine bedeutende Steigerung, ja sie kann meist überhaupt nur in stark verdünnten Lösungen beobachtet werden. In vielen Fällen mag dies mit der durch die Verdünnung herbeigeführten Ionisierung zusammenhängen. Eine Rolle spielt dabei aber wohl ohne Zweifel auch der Umstand, dass viele fluorescierende Lösungen mehr oder weniger gefärbt sind, und dass dann in konzentrierter Lösung die Fluorescenz durch die Färbung verdeckt wird.

Ferner fluoresciert derselbe Körper wohl durchgängig in Alkohol stärker als in Wasser; da aber ersterer das schwächer ionisierende Vehikel ist, so spricht diese Erfahrung nicht für die Annahme, dass die Fluorescenz durch die Ionisierung begünstigt wird.

In gewissen Fällen ist aber die Ionisierung überhaupt ausgeschlossen. So z. B. bei dem neutralen Fluoran, der Muttersubstanz der ganzen Gruppe. Dasselbe bildet, aus Alkohol krystallisiert, ziemlich grosse und dicke, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 180°. In Wasser ist es unlöslich; in Alkohol löst es sich farblos und ohne Fluorescenz; dagegen besitzt die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gelbe Farbe und grüne Fluorescenz. Auch in dieser Lösung nimmt die Fluorescenz beim Verdünnen mit Schwefelsäure an Intensität zu.

---

[1]) NB. in alkalischer Lösung.



Die schwefelsaure Lösung des Fluorans wird durch Wasser gefällt. Es schien mir nicht überflüssig, festzustellen, dass die Fällung unverändertes Fluoran sei, dass man es also bei der Lösung in Schwefelsäure mit einem rein physikalischen Vorgange zu thun hat. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt: die durch Lösung in Schwefelsäure und Wiederausfällung mit Wasser zurückgewonnene Substanz erwies sich — abgesehen von einer geringen gelblichen Färbung — als unverändertes Fluoran. Dasselbe konnte durch seine Eigenschaften, besonders durch den Schmelzpunkt 180°, leicht identifiziert werden. — Übrigens wurde das analoge Verhalten an dem dem Fluoran ähnlichen Xanthon gleichfalls konstatiert (s. unten).

Gruppe des Xanthons.

In naher Beziehung zu der Fluoresceïngruppe steht das **Xanthon**[1]). Dasselbe ist ein Anhydrid des *o*-Dioxybenzophenons:

CO | CO

OH HO | O

o-Dioxybenzophenon | Xanthon

Ersteres löst sich in Alkali mit hellgelber, in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelgelber Farbe; beide Lösungen fluorescieren nicht. — Das Xanthon ist ein indifferenter Körper; in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien löst es sich nicht. Alkohol und andere organische Lösungsmittel nehmen es auf, ohne Farbe und ohne Fluorescenz. Dagegen löst sich Xanthon in konzentrierter Schwefelsäure; die Lösung ist hellgelb gefärbt und zeigt eine zarte blaue Fluorescenz, ähnlich gewissen Petroleumsorten.

Auch die Lösung des Xanthons in Schwefelsäure ist ein rein physikalischer Vorgang. Es fällt, ebenso wie Fluoran, durch Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. In diesem Falle wurde die Identität nicht nur durch den Schmelzpunkt (172 bis 174°), sondern auch noch durch eine Verbrennung bestätigt (berechnet C: 79·6, H: 4·1; gefunden C: 79.5, H: 4·1).

[1]) M. Salzmann und H. Wichelhaus, Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 1400; V. Merz und W. Weith, ebendas. **14**, 192; R. Richter, Journ. f. prakt. Chem. (2) **28**, 275; C. Graebe und R. Ebrard, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 1679; W. Perkin, ebendas. **16**, 339; C. Graebe, ebendas. **21**, 503; C. Graebe, Ann. d. Chemie **254**, 265 etc.



Wie die obige Formel erkennen lässt, enthält das Xanthon, ebenso wie Fluoresceïn, den Pyronring, welcher im *o*-Dioxybenzophenon noch nicht geschlossen ist. Auch in der Xanthongruppe ist also dieser Sechsring als der Träger der Fluorescenz zu betrachten.

Durch Reduktion entstehen aus dem Xanthon Xanthydrol[1]) und Xanthen[2]):

CHOH — *O*

Xanthydrol

CH_2 — *O*

Xanthen

Beide Körper lösen sich in Schwefelsäure mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz. Auch ein Phenylxanthen[3]):

C_6H_5 — *CH* — *O*

zeigt in Schwefelsäure grüne Fluorescenz.

Unter den Substitutionsprodukten des Xanthons sind die Hydroxylderivate von besonderem Interesse. Durch die Untersuchungen von C. Graebe, St. v. Kostanecki u. a. ist eine beträchtliche Zahl derselben bekannt und mehr oder weniger eingehend studiert worden. Die Monohydroxylderivate sind sämtlich bekannt. Um den Einfluss zu beurteilen, welchen die Stellung der Hydroxylgruppen auf die Fluorescenzerscheinungen ausübt, steht also hier ein viel reichhaltigeres Material zur Verfügung, als in der Fluoresceïngruppe.

Die meisten Mono- und Dioxyxanthone sind gelb gefärbt und geben gelbe Alkalilösungen ohne Fluorescenz (bez. gelbe schwerlösliche Natriumsalze). Die dem Fluoresceïn analoge Verbindung

CO — *HO* — *OH* — *O* .

---

[1]) R. Meyer und E. Saul, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1276.

[2]) C. Graebe, Lieb. Ann. **254**, 282.

[3]) R. Meyer und E. Saul, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 3589.

war bis vor kurzem noch nicht bekannt. Sie wurde aber in allerjüngster Zeit aus dem Fluoresceïnchlorid erhalten[1]). Dieses liefert beim Schmelzen mit Alkali (neben Resorcin und Dioxybenzoylbenzoësäure) eine kleine Menge eines Di-*p*-di-*o*-tetraoxybenzophenons, und letzteres geht beim blossen Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in das fragliche Dioxyxanthon über:

CO — HO OH HO OH $- H_2O =$ CO — HO OH — O

Um die isomeren Xanthonderivate unterscheiden zu können, hat man, ähnlich wie in anderen Gruppen organischer Ringgebilde, eine Bezifferung eingeführt, welche durch das folgende Schema erläutert wird:

CO — 8 7 6 5 — 1 2 3 4 — O

Die aus dem Fluoresceïnchlorid erhaltene Verbindung ist hiernach als 3, 6-*Dioxyxanthon* zu bezeichnen.

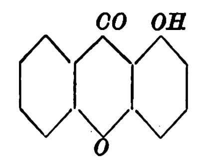
Dieser Körper ist durch sehr merkwürdige Eigenschaften ausgezeichnet. Er ist nahezu farblos. Auch seine Lösung in Alkali ist sehr wenig gefärbt; dagegen besitzt sie eine äusserst zarte *violettblaue Fluorescenz*, welche auch bei ausserordentlicher Verdünnung noch sehr stark hervortritt. Das Tetraoxybenzophenon, aus welchem er entsteht, löst sich in Alkali mit gelber Farbe ohne Fluorescenz. Man kann daher bei seinem Übergange in 3, 6-Dioxyxanthon direkt beobachten, wie der Schluss des Pyronringes das Auftreten der Fluorescenz zur Folge hat.

Durch Bromieren giebt das 3, 6-Dioxyxanthon ein Tetrabromderivat, $C_{13}H_2O_2Br_4(OH)_2$, dessen Alkalilösung gleichfalls violett fluoresciert, aber bedeutend schwächer als die des unbromierten Körpers. Das Verhältnis ist hier also dasselbe, wie zwischen Fluoresceïn und Eosin.

Das 3, 6-Dioxyxanthon nimmt unter den Hydroxylderivaten des Xanthons — soweit sie bekannt sind — eine fast völlig isolierte Stellung ein. Es wird von einigem Interesse sein, diese Körper zu vergleichen, weshalb im folgenden ihre Formeln und die hier in Betracht kommenden Eigenschaften zusammengestellt sein mögen. Die meisten hat auf

[1]) R. *Meyer* und A. *Conzetti*, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 970.

meinen Wunsch mein Assistent, Herr Alfred Conzetti, nach den Angaben der Entdecker dargestellt, so dass ich in der Lage war, ihre Eigenschaften aus eigener Anschauung kennen zu lernen, bez. zu bestätigen.

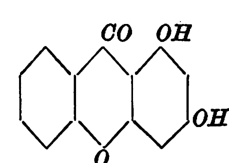


1-Oxyxanthon[1]; gelbes, schwerlösliches *Na*-Salz, keine Fluorescenz.

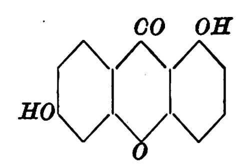
2-Oxyxanthon[2]; Alkalilösung gelb, ohne Fluorescenz; in konzentrierter Schwefelsäure schwache grüne Fluorescenz.

3-Oxyxanthon[3]; Alkalilösung farblos, fluoresciert schwach blau; desgl. in konz. Schwefelsäure.

4-Oxyxanthon[4]; Alkalilösung schwach gelb, ohne Fluorescenz.



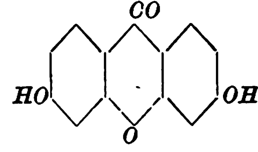
1, 3-Dioxyxanthon[5]; Alkalilösung gelb, ohne Fluorescenz.



1, 6-Dioxyxanthon[6]; Alkalilösung gelb, ohne Fluorescenz.

1, 7-Dioxyxanthon[7]; Euxanthon, Alkalilösung gelb, ohne Fluorescenz.

3, 4-Dioxyxanthon[8]; Alkalilösung rot, ohne Fluorescenz.



3, 6-Dioxyxanthon[9]; Alkalilösung schwach gelb, fluoresciert intensiv violett; in Schwefelsäure desgl., aber schwächer.

---

[1]) Michael, Americ. chem Journ. 5, 91; C. Graebe, Lieb. Ann. 254, 290; St. v. Kostanecki und B. Nessler, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 1895.

[2]) St. v. Kostanecki und R. Rutishauser, Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1648.

[3]) St. v. Kostanecki und B. Nessler, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 3981.

[4]) St. v. Kostanecki und R. Rutishauser, Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1649.

[5]) St. v. Kostanecki und B. Nessler, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 1896.

[6]) St. v. Kostanecki, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1991.

[7]) Stenhouse, Lieb. Ann. 51, 325; Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie 33, 205; A. Baeyer, Lieb. Ann. 155, 259; H. Wichelhaus und Salzmann, Ber. d. d. chem. Ges. 10, 1398; C. Graebe, Lieb. Ann. 254, 291; St. v. Kostanecki und B. Nessler, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 3983.

[8]) C. Graebe und A. Eichengrün, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 969; Lieb. Ann. 269, 310.

[9]) R. Meyer und A. Conzetti, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 970.

1, 3, 7-Trioxyxanthon[1];
Gentiseïn,
Alkalilösung gelb, ohne Fluorescenz.

Wie aus dem obigen hervorgeht, zeigen von allen bekannten Oxyxanthonen Fluorescenz in alkalischer Lösung nur das 3-Oxy- und das 3, 6-Dioxyxanthon. Für diese Eigenschaft ist also die Stellung 3 und die mit ihr identische Stellung 6 massgebend; es ist aber sehr bemerkenswert, dass eine Hydroxylgruppe nur in einer dieser beiden Stellungen eine unverhältnismässig geringere Fluorescenz hervorbringt, als die Anwesenheit zweier Hydroxyle an beiden Plätzen. — Ferner muss hervorgehoben werden, dass auch die Körper 1, 3-, 1, 6- und 3, 4- nicht fluorescierende Alkalilösungen geben, obwohl sie eine Hydroxylgruppe in der Stellung 3, bez. 6 enthalten. Hier ist die schwache Wirkung dieses einen *OH* durch die fluorescenzwidrige Wirkung der in 1, bez. 4 stehenden Hydroxylgruppe aufgehoben. Diese Thatsachen sind in Übereinstimmung mit den an den isomeren Orcinphtaleïnen beobachteten Erscheinungen. — Auffallend dagegen ist die schwache grüne Fluorescenz des 2-Oxyxanthons in schwefelsaurer Lösung, für welche eine Erklärung vor der Hand nicht gegeben werden kann.

Durch Oxydation der Pyronine (s. w. u.) erhielt vor kurzem J. Biehringer[2] ein alkyliertes 3, 6-Diamidoxanthon

welches hinsichtlich der Stellung der basischen Gruppen dem 3, 6-Dioxyxanthon entspricht. Dieser Körper ist natürlich in Alkali unlöslich; aber seine alkoholische, bez. methylalkoholische Lösung zeigt dieselbe zartviolette Fluorescenz wie die Lösung des 3, 6-Dioxyxanthons in verdünnter Natronlauge. Die beiden Körper stehen in derselben Beziehung wie Fluoresceïn und Rhodamin; aber sie sind einander viel ähnlicher wie diese. Übrigens ist auch den Lösungen des Tetramethyl-3, 6-diamidoxanthons in Aceton, Chloroform und konzentrierter Schwefelsäure die-

[1] St. v. Kostanecki, Monatshefte f. Chemie 12, 207; 15, 4.
[2] Journ. f. prakt. Chem. 54, 217.

selbe violette Fluorescenz eigen, wie der alkoholischen; in diesen Fällen ist Ionisierung wohl ausgeschlossen. Dagegen löst sich der Körper in verdünnten Mineralsäuren mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; auch die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Verdünnen grün. Am besten beobachtet man die Erscheinung in alkoholischen Lösungen. Löst man einige Körnchen der Base in wenig Salzsäure und fügt Alkohol zu, so erhält man eine prachtvoll grün fluorescierende Lösung; einige Tropfen Natronlauge lassen die Fluorescenz in Violett umschlagen; durch Ansäuern wird sie wieder grün. Der Körper verhält sich demnach wie ein Titerindikator; dies steht im Zusammenhang mit seiner schwach basischen Natur: seine Salze werden schon durch Wasser zersetzt. Im Sinne von Ostwalds Theorie der Indikatoren[1]) wird man annehmen müssen, dass die violette Fluorescenz dem Molekularzustande, die grüne aber dem Ionenzustande des Körpers zukommt; durch Säuren wird er aus dem ersteren in den letzteren übergeführt.

Durch die vorstehenden Darlegungen wurde zu zeigen versucht, wie die Fluorescenz organischer Verbindungen an die Anwesenheit gewisser Atomkomplexe in ihren Molekeln gebunden ist und wie dieselbe durch Substitution und Isomerie beeinflusst wird. In der Fluoran- und Xanthongruppe wurde der Pyronring als Träger der Fluorescenz erkannt.

Aber es fluorescieren auch zahlreiche andere organische Verbindungen, welche keinen Pyronring enthalten, und hier muss die Fluorescenz offenbar durch andere Atomgruppen bedingt sein. Es wird zweckmässig sein, für diese Träger der Fluorescenz eine geeignete Bezeichnung einzuführen; in Anlehnung an verwandte Erscheinungen schlage ich vor, sie Fluorophore oder fluorophore Gruppen zu nennen. Der Pyronring ist dann der Fluorophor der Fluorane und Xanthone.

Wie in der Einleitung bemerkt, ist es nicht die Absicht, in dieser Abhandlung die Fluorescenz der organischen Verbindungen erschöpfend zu behandeln; vielmehr ist es nötig, sich vorläufig auf verwandte Typen zu beschränken. Nun giebt es aber zahlreiche fluorescierende Verbindungen, welche sowohl durch den in ihnen enthaltenen Fluorophor, als auch sonst hinsichtlich ihrer Konstitution den im vorstehenden besprochenen Körpern nahe stehen. Es sei deshalb gestattet, unter ihnen noch eine flüchtige Umschau zu halten.

---

[1]) W. Ostwald, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. S. 104. Leipzig 1894.

Gruppe des Anthracens.

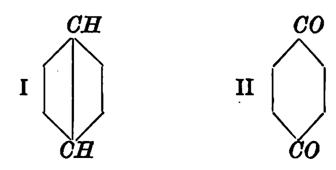
Bereits in der Einleitung wurde darauf hingewiesen, dass C. Liebermann im Jahre 1880 die Fluorescenz in der Anthracengruppe zum Gegenstande einer Erörterung gemacht hat[1]). Er kam zu dem Ergebnisse, dass das Anthracen und seine direkten Derivate im allgemeinen fluorescieren, die Abkömmlinge des Anthrachinons aber nicht. Wie die Formeln der beiden Muttersubstanzen

CH CO

CH CO

Anthracen Anthrachinon

erkennen lassen, müssen demnach dem zwischen zwei Benzolkerne gelagerten Ringe I fluorophore Funktionen zugeschrieben werden, während sie dem Diketonringe II abgehen:



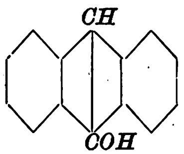
Es soll hier auf die einzelnen Erscheinungen nicht näher eingegangen werden; auch einige Ausnahmefälle mögen unberücksichtigt bleiben. Nur darauf sei hingewiesen, dass die zartviolette Fluorescenz des reinen Anthracens in erster Linie an den Krystallblättchen des Kohlenwasserstoffs beobachtet wird; seine Lösungen in Alkohol, Xylol u. dergl. fluorescieren zwar mit derselben Farbe, aber so schwach, dass die Erscheinung bei der gewöhnlichen Beobachtung nahezu an der Grenze der Erkennbarkeit steht. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Anthracen mit gelber Farbe und ohne Fluorescenz.

Wird die nicht fluorophore Diketongruppe des Antrachinons „in irgend einer ihrer zahlreichen Verbindungen durch Reduktion angegriffen, selbst ohne ihren Sauerstoff ganz zu eliminieren, so treten die auffallendsten Fluorescenzerscheinungen auf, wie sich beispielsweise bei der Bildung der Anthranole, des Chinizarinhydrürs, des sogenannten Anthrahydrochinons u. a. beobachten lässt. Das Chrysarobin, welches eine zum Teil reduzierte Anthrachinongruppe enthält, unterscheidet sich von der Chrysophansäure charakteristisch durch die gelbgrüne Fluo-

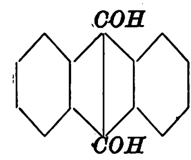
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 913.

rescenz seiner alkalischen Lösung, welche mit der freiwilligen Oxydation an der Luft zu normaler Chrysophansäure verschwindet[1])".

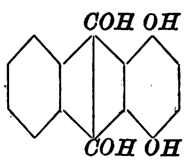
Die folgenden Formeln werden dies näher erläutern:



Anthranol[2]); die alkoholische Lösung fluoresciert bläulich



β-Oxyanthranol[3]); die alkoholische Lösung fluoresciert gelbgrün



Chinizarinhydrür[4]); über die Art der Fluorescenz konnte ich keine näheren Angaben finden.

Auch die von A. Baeyer[5]) entdeckten Phtalidine sind Derivate des Anthracens, sie schliessen sich den übrigen Körpern dieser Gruppe an:

COH

OH

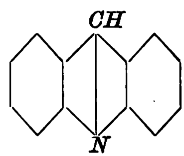
C

$C_6H_4.OH$

Phenolphtalidin (Dioxyphenylanthranol); die gelbe ätherische Lösung zeigt stark grüne Fluorescenz.

Gruppe des Acridins.

Dem Anthracen verwandt ist das Acridin[6]):



Es ist ein Anthracen, in dessen mittlerem Kohlenstoffringe eine *CH*-Gruppe durch ein Stickstoffatom ersetzt ist. Seine Lösungen zeigen blaue Fluorescenz.

Der Fluorophor des Acridins ist ohne Zweifel der in ihm enthaltene, aus fünf Kohlenstoff- und einem Stickstoffatom bestehende Ring:

---

[1]) C. Liebermann, loc. cit.

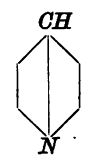
[2]) Derselbe, Lieb. Ann. 212, 7.

[3]) K. E. Schulze, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 3036.

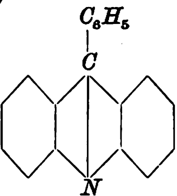
[4]) C. Liebermann, Lieb. Ann. 212, 14.

[5]) Lieb. Ann. 202, 90.

[6]) C. Graebe u. H. Caro, Lieb. Ann. 158, 2; A. Bernthsen, ebend. 224, 3.

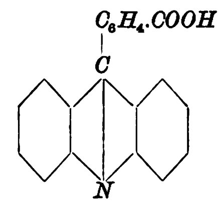


Wird der Wasserstoff des Acridins durch Phenyl ersetzt, so entsteht das Phenylacridin[1]):



Die wässerigen Lösungen seiner Salze zeigen eine Fluorescenz, „welche der des Fluoresceïns sehr ähnlich ist".

Auch die Acridylbenzoësäure[2]):



zeigt in verdünnter wässeriger oder saurer Lösung eine ausgezeichnete grüne Fluorescenz; die Lösungen ihrer Alkalisalze dagegen fluorescieren blau, so dass beim Zusatz von Säure oder Alkali jedesmal ein Umschlag der Fluorescenzfarbe zu beobachten ist. Wir haben hier offenbar analoge Verhältnisse, wie bei dem alkylierten Diamidoxanthon (s. o.).

Vom Acridin und seinen Derivaten leiten sich eine Anzahl zum Teil technisch wichtiger Farbstoffe ab, welche gleichfalls alle mehr oder weniger starke Fluorescenzerscheinungen zeigen. Sie sollen hier nur kurz besprochen werden:

CH — H_2N … NH_2 — N

Acridingelb[3])

CH — $(CH_3)_2N$ … $N(CH_3)_2$ — N

Acridinorange[4])

[1]) A. Bernthsen, Lieb. Ann. 192, 19; 224, 12.
[2]) A. Bernthsen, Lieb. Ann. 224, 45.
[3]) A. Leonhardt & Co. in Mühlheim i. H., D. R.-P. 52324 v. 27. Juni 1889.
[4]) A. Leonhardt & Co., D. R.-P. 59179 v. 17. Dez. 1889.

Beide zeigen, besonders in alkoholischer Lösung, intensiv grüne Fluorescenz. Wie man sieht, entspricht die Stellung der basischen Gruppen den Substitutionsverhältnissen des Fluoresceïns und der Rhodamine.

$C_6H_4.NH_2$ — NH_2 — N — Chrysanilin[1])

C_6H_5 — H_2N — NH_2 — N — Benzoflavin[2])

C_6H_5 — $(CH_3)_2N$ — $N(CH_3)_2$ — N — Acridinorange R.[3])

Auch diese drei Farbstoffe geben grün fluorescierende Lösungen. Hier zeigt sich aber ein sehr bemerkenswerter Unterschied zwischen dem Chrysanilin und dem isomeren Benzoflavin. Die Fluorescenz des Benzoflavins ist eine sehr intensive, diejenige des Chrysanilins dagegen sehr gering. Sie ist an den Lösungen der Salze kaum zu bemerken und tritt deutlich erst bei der freien Base hervor. Auch hier ist also wieder ein ausgesprochener Einfluss der Isomerie zu erkennen, genau in demselben Sinne wie bei den Körpern der Fluoran- und Xanthongruppe. Denn im Benzoflavin haben beide Amidogruppen die „Fluoresceïnstellung", im Chrysanilin aber nur eine. Die zweite Amidgruppe des Chrysanilins befindet sich in einem Benzolkerne, welcher mit dem fluorophoren Ringe nur indirekt zusammenhängt; sie hat wahrscheinlich auf die Fluorescenz überhaupt keinen Einfluss mehr.

Gruppe des Xanthens.

Schon oben wurde angeführt, dass das Xanthen

CH_2 — O

in schwefelsaurer Lösung intensiv grün fluoresciert. Das Xanthen ist aber weiter als Muttersubstanz einer Reihe von fluorescierenden Ver-

[1]) A. W. Hofmann, Berichte d. d. chem. Ges. 2, 378; O. Fischer und G. Körner, Berichte d. d. chem. Ges. 17, 203; Lieb. Ann. 226, 175; R. Anschütz, Ber. d. d. chem. Ges. 17, 433.

[2]) K. Oehler in Offenbach a. M., D. R.-P. 43714 v. 28. Juli 1887 nebst Zusatzpatenten; R. Meyer und R. Gross, unpublizierte Untersuchungen.

[3]) A. Leonhardt & Co. in Mühlheim i. H., D. R.-P. 68908 v. 7. Febr. 1890.

bindungen zu betrachten. Dahin gehört eine von R. Möhlau[1]) als „Formofluoresceïn“ bezeichnete Verbindung

CH
OH
O
O

welche in Alkali sich wie Fluoresceïn löst. Dieselbe Eigenschaft zeigt auch die dem γ-Orcinphtaleïn entsprechende homologe Verbindung[2]).

Wie die Rhodamine zum Fluoresceïn, so verhalten sich zum Formofluoresceïn die als Pyronine[3]) bekannten Farbstoffe, deren Name schon auf den in ihnen enthaltenen Pyronring hinweist, z. B.:

CH
$N(CH_3)_2$
$Cl(CH_3)_2N$
O

Die Pyronine haben in der That die grösste Ähnlichkeit mit den Rhodaminen; insbesondere lösen sie sich in Wasser und Alkohol mit roter Farbe und gelber Fluorescenz.

Vor einiger Zeit erhielt die Firma J. R. Geigy & Co. in Basel ein Patent[4]) auf die Darstellung von Farbstoffen des Typus

CH
$N(CH_3)_2$
$Cl(CH_3)_2N$
S

Ihre Verwandtschaft mit den Pyroninen, welche in der Formel deutlich hervortritt, zeigt sich in ihrer Eigenschaft, zu fluorescieren. Man kann sie passend als Thiopyronine bezeichnen. Der Eintritt von Schwefel an Stelle des Sauerstoffs in den Pyronring zerstört also die fluorophoren Eigenschaften des letzteren nicht. Immerhin ver-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2887.

[2]) Auffallenderweise fehlt sie dagegen der kürzlich von F. P. Hewitt & C. Pope (Berichte d. d. chem. Ges. 29, 2824) dargestellten Karbonsäure des Formofluoresceïns.

[3]) Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld, D. R.-P. 54190 v. 11. April 1889; A. Leonhardt & Co. in Mühlheim i. H., D. R.-P. 58955 v. 27. Juni 1889 und Zusätze; J. Biehringer, Journ. f. prakt. Chemie 54, 217.

[4]) D. R.-P. 65739 v. 20. Febr. 1892.

mindert er sie: die Fluorescenz der Thiopyronine ist merklich schwächer als die der ungeschwefelten Verbindungen [1]).

Gruppe des Phenazins.

Das Phenazin [2]):

N
N

ist die Muttersubstanz mehrerer wichtiger Farbstofffamilien, nämlich der Eurhodine, Safranine, Mauveïne und Induline. Es löst sich in Schwefelsäure mit roter Farbe; ob mit Fluorescenz, ist den gemachten Angaben nicht zu entnehmen. Dagegen bildet das Phenazin zahlreiche fluorescierende Derivate. Die einfachsten sind die Eurhodine und Eurhodole [3]), d. i. Amido- und Hydroxylderivate des Phenazins, sowie der ihm entsprechenden Naphthophenazine und Naphtazine. Die typische Verbindung

N
H_2N NH_2
N

löst sich in Alkohol oder Äther mit gelber Farbe und starker Fluorescenz [4]). Am längsten bekannt ist das Toluylenrot, im Handel als Neutralrot bezeichnet:

N
CH_3
H_2N $N(CH_3)_2$
N

dessen fuchsinrote alkoholische Lösung eine nicht sehr starke, aber deutlich rotbraune Fluorescenz zeigt. — Die freien Eurhodinbasen lösen sich meist in Äther mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

---

[1]) Eine Probe Thiopyronin verdanke ich der Güte des Herrn Dr. Heinrich Meyer in Basel.

[2]) A. Claus, Lieb. Ann. 168, 1; Schichuzki, Journal d. russ. chem. Ges. 6, 248; V. Merz und C. Ris, Ber. d. d. chem. Ges. 19, 725. 2206; O. Fischer und O. Heiler, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 383.

[3]) O. N. Witt, Berichte d. d. chem. Ges. 12, 933; A. Bernthsen und H. Schweitzer, Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2604; Lieb. Ann. 236, 332.

[4]) R. Nietzki und O. Ernst, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 1854.

Die Safranine und Mauveïne[1]) sind eigentümliche Ammoniumbasen, welche sich von einem am Stickstoff substituierten Phenazin ableiten; als Typus derselben kann das Phenosafranin[2]) gelten, dessen Chlorhydrat die Formel

N

H_2N NH_2

$N.Cl$

C_6H_5

besitzt. In Alkohol lösen sich die Safranine mit roter Farbe und gelbroter Fluorescenz.

Mit den Safraninen in naher Beziehung stehen die Rosinduline[3]) als deren einfachster Vertreter der besonders mit diesem Namen belegte Körper

N

H_2N

$N.Cl$

C_6H_5

angeführt sein möge. Die „Lösungen der Rosindulinbasen in Alkohol zeigen eine gelbrote Fluorescenz, während die Lösungen der Salze in verdünntem Alkohol lebhaft feuerrot, wie die Lösungen der Safranine fluorescieren[4])".

---

[1]) Die Mauveïne sind am Amidstickstoff substituierte Safranine.

[2]) O. N. Witt, Journ. chem. ind. 1, 255; R. Nietzki, Ber. d. d. chem. Ges. 16, 464; A. Bernthsen, Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2690; O. N. Witt, Ber. d. d. chem. Ges. 19, 3121; 21, 719; R. Nietzki und R. Otto, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1593; G. F. Jaubert, Berichte d. d. chem. Ges. 28, 270. 508. 528. 1578; R. Nietzki, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1354; 29, 1442; O. Fischer und E. Hepp, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2284; F. Kehrmann, Lieb. Ann. 290, 257; O. Fischer und E. Hepp, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 361. 1870; R. Nietzki, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1445. 2771; F. Kehrmann, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2316. 2967.

[3]) Die Rosinduline wurden von C. Schraube im Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik entdeckt; ihre Sulfosäuren kommen unter dem Namen Azokarmin in den Handel, D. R.-P. 45370 vom 6. Mai 1888. Näher untersucht wurden sie von O. Fischer und E. Hepp, Lieb. Ann. 256, 233.

[4]) O. Fischer und E. Hepp, l. c. 238.

Auch das Naphtalinrosa oder Magdalarot[1])

N

H_2N NH_2

$N.Cl$

$C_{10}H_7$

gehört zu den Safraninen; es ist durch die feurigrote Fluorescenz seiner Lösungen besonders ausgezeichnet.

Zu den Derivaten des Phenazins gehören ferner die Induline. Wie man jetzt weiss, ist als Muttersubstanz dieser Gruppe im engeren Sinne das Aposafranin[2]):

N

NH_2

$N.Cl$

C_6H_5

zu betrachten. Bemerkenswerterweise geht nun diesem Körper, auch in alkoholischer Lösung, die Fluorescenz vollkommen ab. Diese Thatsache erinnert lebhaft an die in der Fluoresceïn- und namentlich in der Xanthongruppe gemachten Erfahrungen: Das nicht fluorescierende Aposafranin verhält sich zu dem fluorescierenden Safranin wie das stark fluorescierende 3, 6-Dioxyxanthon zu dem kaum fluorescierenden 3-Monooxyxanthon.

Die Induline[3]) entstehen durch Eintritt von Anilinresten in das Molekül des Aposafranins[4]); das einfachste Indulin entspricht der Formel:

N

NHC_6H_5

NH_2

$N.Cl$

C_6H_5

---

[1]) A. W. Hofmann, Ber. d. d. chem. Ges. 2, 374. 412; P. Julius, Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1365; O. Fischer und E. Hepp, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2235; Lieb. Ann. 286, 235.

[2]) R. Nietzki und R. Otto, Ber. d. d. chem. Ges. 16, 469; 21, 1590.

[3]) F. Kehrmann, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1709; O. Fischer und E. Hepp, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2283; 29, 361.

[4]) F. Kehrmann, loc. cit.



Es sind blaue, zum Teil nur in Alkohol lösliche Farbstoffe, welchen ebenso wie ihrem Prototyp die Fähigkeit zu fluorescieren abgeht.

Wie die Formeln des Phenazins und seiner Derivate erkennen lassen, enthalten diese Körper als Fluorophor den aus vier Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatomen bestehenden Azinring:

Dieser Atomkomplex findet sich nun auch noch in einigen anderen Körpergruppen, welche deshalb hier ebenfalls kurz zu erwähnen sind, nämlich in den Fluorindinen und Chinoxalinfarbstoffen. Die ersteren[1]) sind kompliziertere Gebilde, als deren Typen die beiden folgenden Körper gelten mögen:

Fluorindin Diphenylfluorindin.

Wie man sieht, enthalten die Fluorindine einen doppelten Azinring, und zwar vollständig zwischen Benzolkerne gelagert; dem entsprechen durchaus ihre Eigenschaften: es sind blaue Farbstoffe, deren Salze in den Lösungen intensiv rote Fluorescenz zeigen.

Die Chinoxalinfarbstoffe[2]) sind hydrierte Derivate phenylierter Chinoxaline, wie folgende Formeln erkennen lassen:

Chinoxalin Diphenylchinoxalin Dihydrodiphenylchinoxalin.

[1]) Die Fluorindine wurden von H. Caro und O. N. Witt entdeckt; genauer untersucht von O. Fischer und E. Hepp, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2789; 28, 293. 2228; 29, 367. 1607; F. Kehrmann, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3348; 28, 1543; 29, 1248; R. Nietzki, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1357.

[2]) O. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 719; 25, 2826.

Die Körper des letzteren Typus sind lebhaft gelb gefärbt und zeigen in ätherischer oder benzolischer Lösung intensiv gelb- oder braungrüne Fluorescenz. Merkwürdigerweise gehen diese Eigenschaften nicht nur dem Chinoxalin, sondern auch dem nicht hydrierten Diphenylchinoxalin ab, obwohl letzteres denselben Azinring und ebenso zwischen Benzolkerne gelagert enthält, wie die hydrierte Verbindung. Dies ist um so auffallender, als die von O. N. Witt[1]) entdeckten „Azoniumbasen", als deren einfachster Vertreter die Verbindung[2])

anzuführen ist, auch im nicht hydrierten Zustande grün fluorescierende Lösungen geben.

Gruppe des Phenazoxins.

Dem Phenazin verwandt ist das Phenazoxin[3]):

welches den aus vier Kohlenstoff-, einem Stickstoff- und einem Sauerstoffatom bestehenden Oxazinring enthält. Es ist die Muttersubstanz der zum Teil technisch sehr wichtigen Oxazin- und Oxazonfarbstoffe. Über Fluorescenzerscheinungen hat der Entdecker keine Angaben gemacht; in konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Phenazoxin „mit violettrötlicher Farbe" (vergl. weiter unten die analoge Reaktion des Thiodiphenylamins). Aber die vom Phenazoxin abgeleiteten Farbstoffe besitzen zum Teil hervorragendes Fluorescenzvermögen. Als Typen basischer Derivate — der sogenannten Oxazimfarbstoffe — seien angeführt:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1183.
[2]) F. Kehrmann und J. Messinger, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 1239.
[3]) A. Bernthsen, Ber. d. d. chem. Ges. 20, 943.

N
$N(CH_3)_2Cl$
O
Neublau[1])

N
H_2N
$N(CH_3)_2Cl$
O
Nilblau[2]).

Beide lösen sich in Wasser und Alkohol ohne Fluorescenz, ersteres mit blauvioletter, letzteres mit rein blauer Farbe. Isoliert man die Basen und nimmt diese mit Äther auf, so giebt das Neublau eine Lösung, welche auf Zusatz von Alkohol rotbraun fluoresciert; die ätherische Lösung der Nilblaubase zeigt direkt gelbe Fluorescenz, welche auf Zusatz von Alkohol gleichfalls in Rotbraun umschlägt.

Treten Sauerstoffatome in das Phenazoxinmolekül ein, so entstehen die Oxazonfarbstoffe. Sie sind wenig zahlreich; am bekanntesten ist das Resorufin[3]):

N
OH
O
O

Dasselbe löst sich in Alkali mit rosaroter Färbung und feurigroter Fluorescenz. Durch Brom wird es in ein Tetrabromderivat übergeführt, welches grün fluorescierende Lösungen bildet und seit längerer Zeit unter dem Namen fluorescierendes Blau oder Irisblau im Handel ist. Es färbt Seide blau mit braunroter Fluorescenz.

Gruppe des Thiodiphenylamins.

Ebenso wie Sauerstoff, so kann auch ein Schwefelatom in den Azinring an Stelle von Stickstoff eintreten; es entsteht so das dem Phenazoxin genau entsprechende Thiodiphenylamin[4]):

NH
S

---

[1]) R. Meldola, Ber. d. d. chem. Ges. 12, 2065; R. Nietzki und R. Otto, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1745; O. N. Witt, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2247; R. Nietzki und A. Bossi, Ber. d. d. chem. Ges. 25, 2994.

[2]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. 45268 v. 28. Febr. 1888.

[3]) P. Weselski und R. Benedikt, Lieb. Ann. 162, 273; R. Nietzki, A. Dietze und H. Mäckler, Ber. d. d. chem. Ges. 22, 3020; 23, 718; 24, 3336.

[4]) A. Bernthsen, Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2896; 19, 3255.

Der Körper bildet farblose Blättchen; in konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit braungrüner Farbe, in dünnen Schichten erscheint die Lösung rot. Die letztere Erscheinung, welche am besten beim Herunterlaufen der Flüssigkeit an der Gefässwand beobachtet wird, ist doch wohl als Fluorescenz zu deuten.

Das Thiodiphenylamin ist die Muttersubstanz der Thiazinfarbstoffe; dieselben wurden 1876 von Ch. Lauth[1]) entdeckt: weitaus der wichtigste Vertreter der Gruppe ist das bald darauf von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. aufgefundene Methylenblau[2]). Die eingehende wissenschaftliche Erforschung und Aufklärung der ganzen Gruppe verdanken wir A. Bernthsen[3]). Hier seien von basischen Gliedern der Reihe nur angeführt:

N, S, ClH_2N, NH_2

Thionin; Lauthsches Violett

N, S, $(CH_3)_2N$, Cl, $N(CH_3)_2$

Methylenblau.

Das Thionin löst sich in Alkohol mit blauvioletter Farbe und schwach braunroter Fluorescenz; die ätherisch-alkoholische Lösung der freien Farbbase zeigt diese Fluorescenz in bedeutend erhöhtem Masse.

Vom Methylenblau sind meines Wissens Fluorescenzerscheinungen nirgends angegeben. Beobachtet man aber sehr verdünnte Lösungen des Farbstoffs, am besten im direkten Sonnenlichte, so bemerkt man doch eine, wenn auch sehr schwache, rotviolette Fluorescenz. Die ätherisch-alkoholischen Lösungen der freien Farbstoffbase zeigen dieselbe Erscheinung etwas deutlicher, immerhin auch nur schwach. Man kann sich aber unzweifelhaft von der Fluorescenz der Methylenblaulösungen mittels der oben beim α-Naphtofluoran angegebenen Methode überzeugen. Das durch die Linse auf die Lösung des Farbstoffs geworfene Sonnenlicht erzeugt in diesem Falle an der Eintrittsstelle einen purpurroten Kreis, bez. innerhalb der blauen Flüssigkeit einen roten Kegel; besonders schön tritt die Erscheinung hervor, wenn man den Strahlenkegel statt auf die Gefässwand auf die freie Oberfläche der Flüssigkeit fallen lässt. — Immerhin ist die Fluorescenz sehr schwach, und jedenfalls bedeutend schwächer als die des Thionins; in Rücksicht auf die intensive Fluorescenz der Rhodamine und Pyronine, sowie des alkylierten 3, 6-Diamidoxanthons ist diese geringe Fluorescenz der

[1]) Compt. rend. 82, 1441. [2]) D. R.-P. 1886 v. 15. Dezbr. 1877.
[3]) Lieb. Ann. 230, 73. 137; 251, 1.

Methylenblaulösungen eine auffallende, vorläufig nicht erklärbare Erscheinung. — Zu den Thiazinkörpern gehört ferner noch:

N, NH_2, O, S

Thionolin[1])

N, OH, O, S

Thionol[2]).

Ersteres löst sich in Alkohol „purpurrot mit violettem Ablauf und prächtiger braunroter Fluorescenz"; das Thionol löst sich in Alkalien „mit prächtig violetter Farbe und braunroter Fluorescenz".

Die Ergebnisse dieser Untersuchung können in folgende Sätze zusammengefasst werden:

1. Die Fluorescenz organischer Verbindungen wird durch die Anwesenheit ganz bestimmter Atomgruppen in ihrem Moleküle veranlasst, welche als Fluorophore bezeichnet werden können. Solche Gruppen sind besonders gewisse sechsgliedrige, meist heterocyklische Ringe, wie der Pyron-, der Azin-, Oxazin-, Thiazinring, sowie die im Anthracen und Acridin enthaltenen Atomringe.

2. Das Vorhandensein der fluorophoren Gruppen allein ruft die Fluorescenz noch nicht hervor; es ist vielmehr erforderlich, dass diese Gruppen zwischen andere, dichtere Atomkomplexe, z. B. zwischen Benzolkerne, gelagert sind.

3. Die Fluorescenz eines Körpers wird durch Substitution verändert; meist erfährt sie durch den Eintritt schwererer Atome oder Atomkomplexe an Stelle von Wasserstoff in die Benzolkerne des Moleküls eine mehr oder weniger weitgehende Schwächung, eventuell wird sie dadurch vollkommen vernichtet. Der Grad dieser Minderung hängt von der Natur und Stellung der Substituenten ab.

4. Besonders charakteristisch ist der Einfluss der Isomerie. Nur bei ganz bestimmter Stellung der substituierenden Gruppen kommt die Fluorescenz der Muttersubstanzen zur Geltung, während sie durch den Eintritt der Substituenten in andere Stellungen bedeutend geschwächt oder vollständig aufgehoben werden kann.

5. Von Einfluss ist ferner das Lösungsmittel: ein und dieselbe Substanz fluoresciert in gewissen Lösungsmitteln, in anderen nicht. In manchen Fällen von Fluorescenz flüssiger Lösungen kann die Ionisierung mitspielen, in anderen ist sie bestimmt ausgeschlossen.

Braunschweig, Techn. Hochschule, Laborat. für analyt. u. techn. Chemie.

[1]) A. Bernthsen, Lieb. Ann. **230**, 201. [2]) A. Bernthsen, ebend. **230**, 187.

Notiz über eine sehr merkwürdige Erscheinung.

Von

F. Wald (Kladno in Böhmen).

(Mit 1 Figur im Text.)

In seiner letzten Abhandlung über die Bildung und Umwandlung fester Körper kommt Herr Prof. Ostwald zu dem Satze, „dass beim Verlassen irgend eines Zustandes und dem Übergang in einen stabileren nicht der unter den vorhandenen Verhältnissen stabilste aufgesucht wird, sondern der nächstliegende“[1]. Kurze Zeit vorher kam auch Herr Bancroft bei dem Studium derartiger Erscheinungen zu der Folgerung: „Es scheint, als ob man die Verallgemeinerung machen könnte, dass im Falle plötzlicher Fällung die weniger beständige Form zuerst erscheint.“[2]

An der Richtigkeit der durch diese Sätze ausgesprochenen Thatsache kann also kaum ein Zweifel sein, wenn sie vielleicht auch noch nicht als ein Gesetz, sondern nur als Regel betrachtet werden mag. Indessen hat Herr Ostwald eine äusserst scharfsinnige Begründung für diesen Satz gegeben, wonach er geradezu als allgemein gültiges Gesetz betrachtet werden müsste. Ich möchte nun zunächst hervorheben, dass gegen die Begründung nicht unerhebliche Bedenken geltend gemacht werden können. Um die Diskussion zu erleichtern, will ich auszugsweise Herrn Ostwalds Darlegung wiederholen; auch sei die zugehörige Figur 4 (siehe folgende Seite) nochmals abgedruckt.

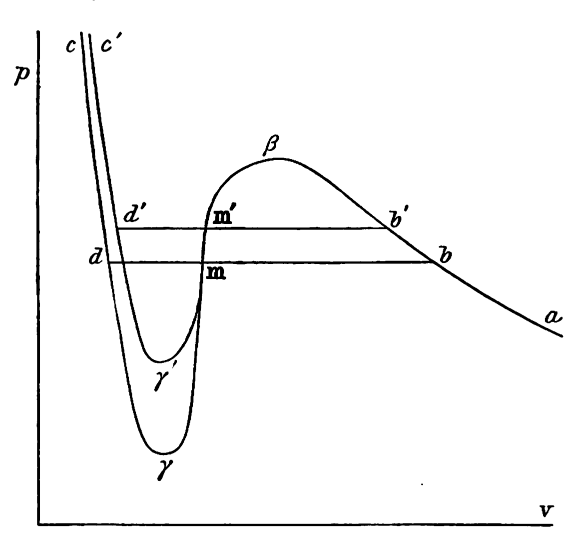
„Verfolgen wir eine Isotherme einer gasförmigen Form von rechts nach links, so haben wir zunächst von a nach b die Hyperbel des Gaszustandes, und dort setzt sich die Gerade des heterogenen Gleichgewichts für die beständigste Phase an. Schliesst man die Berührung mit dieser Phase aus, so verfolgt der Stoff den Weg weiter bis b', wo die weniger beständige Phase mit dem gasförmigen im Gleichgewichte sein würde. Wird auch mit dieser die Berührung ausgeschlossen, so geht der Stoff schliesslich durch den Punkt β in das Gebiet der labilen Zustände über. Die zugehörige Zustandsänderung wird durch die von β aus nach unten gezogene Ordinate dargestellt, und diese muss notwendig zuerst die Linie $b'd'$ der weniger beständigen Form treffen, bevor sie die der beständigeren Form erreicht.“

---

[1]) Diese Zeitschr. 22, 306—307. [2]) Referat in dieser Zeitschr. 23, 192.



Zunächst scheint es mir sehr misslich, darüber abzusprechen, welcher Weg von β aus eingeschlagen wird; auf den hypothetischen absteigenden Zweigen $\beta\gamma$, resp. $\beta\gamma'$ ist der Zustand eigentlich nur dann labil, wenn der Druck nicht entsprechend reguliert wird. Ist z. B. das Gas in einem Cylinder mit reibungslosem Kolben eingeschlossen, und wird die Zustandsänderung von a aus über bb' in der Weise bewirkt, dass der Druck allmählich gesteigert wird, so muss die Masse beim Überschreiten des Punktes β zusammenschnappen. Ist aber der Kolben nicht frei von Reibung, sondern wird er zwangsläufig bewegt, so kann das Gas über β hinaus eben so gut im Gleichgewicht bleiben, wie vorher. Keineswegs ist es sicher, dass die Zustandsänderung längs der von β herabsteigenden Ordinate stattfinden wird.



Wird nun aber auch zugegeben, dass die so oder anders erfolgende Zustandsänderung zuerst die Linie der minder stabilen Form schneidet, so folgt daraus keineswegs, dass nun diese Form auch entstehen muss. Wäre irgend ein Umstand vorhanden, welcher die Bildung dieser Form begünstigt, so wäre es kaum gelungen, über den Punkt b' hinaus bis β zu kommen. Ebenso wie die Punkte b und b' ohne Umwandlung passiert wurden, können auch die Punkte m' und m oder andere, ähnlich gelegene, ohne Umwandlung passiert werden.

Es kommt bei dieser ganzen (natürlicherweise sehr hypothetischen) Betrachtung auch noch wesentlich auf den Punkt an, wo sich die Kurve $ab\beta$ in die beiden Zweige γc und $\gamma' c'$ gabelt. Dieser Punkt kann eben so gut auch schon in β liegen, und dann wird man sich sagen müssen, dass die Entscheidung darüber, auf welchem Zweige die Umwandlung fortschreiten wird, durchaus nicht von der gegenseitigen Lage der Linien im Diagramm abhängen kann, dass sie vielmehr von Fall zu Fall verschieden ausfallen wird, indem irgendwelche Nebenumstände den Ausschlag geben. Nicht die thermodynamischen Eigenschaften der frag-

lichen Substanzen selbst, sondern ihre Beziehungen zu anderen, zufällig anwesenden Körpern werden sich als massgebend erweisen.

Der gewiss sehr geistreichen und bestechenden Argumentation kommt also, wie ich glaube, nur sehr geringe Beweiskraft zu, und es erscheint wünschenswert, für die fragliche Regel eine möglichst einfache Begründung aufzufinden. Diese hat nun auch Prof. Ostwald schon im Sinne gehabt, wie aus seiner Abhandlung deutlich hervorgeht; doch scheint er sie nicht für hinreichend gehalten zu haben.

Die Thatsache, um welche es sich handelt, ist doch folgende: Wenn neben einer stabilen (oder doch stabileren) Form noch eine minder stabile existiert, so entsteht sehr häufig die minder stabile vorher, und übergeht erst nachträglich in die stabilere Form. Stellt man in diesem Satz für das Wort „existiert" die Worte „bekannt ist", so erhält er zunächst ein sehr sonderbares Aussehen, wie man sich durch eine Probe überzeugen kann. Nun kehre man aber den Satz um und sage: „Entstehen minder stabile Formen früher, als die stabileren, so sind sie bekannt, andernfalls gewöhnlich unbekannt" oder: „Labile Formen bleiben meist unbekannt, wenn sie nicht vor der Bildung der stabileren Form auftreten". Dies klingt gewiss äusserst plausibel, denn die einmal entstandenen stabilen Formen werden nie in die minder stabilen übergehen. Herr Prof. Ostwald bemerkte auch selbst in diesem Sinne: „Dass ein derartiges Verhältniss, wenn auch nicht als Gesetz, so doch als häufig zutreffende Regel besteht, geht schliesslich schon aus der einfachen Thatsache hervor, dass man überhaupt die metastabilen Formen morphotroper Stoffe kennt".

Nun ist allerdings die Erscheinung selbst, warum nicht jedesmal die stabilste Form entsteht, noch nicht erklärt; man kann aber leicht nachweisen, dass die Entstehung einer neuen Phase immer durch Keime bedingt sein muss, wenn dieselben auch beliebigen anderen festen Körpern angehören können, und wenn auch z. B. die Gefässwände selbst an deren Stelle treten können. Es ist zweifellos, dass jeder solche Vorgang einen zeitlichen Verlauf hat, also nie absolut momentan stattfinden kann; dann ist aber in jedem Punkte der umwandlungsfähigen Masse die gleiche Wahrscheinlichkeit für den Beginn des Vorgangs gegeben. Wäre nun die Übersättigung allein zum Beginn des Vorgangs hinreichende Bedingung, so müsste der Vorgang eben momentan in der ganzen Masse stattfinden. In Wirklichkeit muss die Umwandlung an bestimmten Punkten beginnen, und diese Punkte müssen also von den anderen durch irgendwelche besondere Momente ausgezeichnet sein. Da Temperatur, Druck u. s. w. bei derartigen Erscheinungen



nicht ausschlaggebend sein können, kann nur die Beschaffenheit der Wände, zufällig anwesender Fremdkörper u. s. w. massgebend sein. Die Rolle, welche bei der Überkaltung u. dergl. gewöhnlich Keime der auszuscheidenden Phase selbst durch ihre Kohäsion spielen, übernehmen andere Stoffe durch ihre Adhäsion zu der Phase. In beiden Fällen sind es Oberflächenwirkungen, nur von verschiedener Grösse und mit verschiedenen Namen.

Ist dies richtig, dann sehe ich keine Schwierigkeit mehr, diese Erscheinungen zu verstehen. Wir lernen allerdings recht häufig minder stabile Formen dadurch kennen, dass ein Umwandlungspunkt existiert, bei welchem sich die Stabilitätsverhältnisse umkehren, dass aber dieser Punkt passiert werden kann, ohne die zu erwartende Zustandsänderung hervorzurufen. Dann beweist dieses Ausbleiben der Umwandlung selbst schon, dass die äusseren Bedingungen für die Bildung der jetzt stabileren Form zufällig minder günstig liegen; es ist dann nicht mehr überraschend, wenn auch bei anderen Gelegenheiten die minder stabile Form leichter auftritt. In Fällen, in welchen nie ein Moment zu Gunsten der Bildung einer minder stabilen Form spricht, lernen wir eben auch diese Form nie kennen.

In gleichem Sinne möchte ich die von Herrn Ostwald als eigentlich labile aufgefassten Zustände immer noch als metastabile deuten; wenigstens scheint es mir sehr fraglich, ob es jetzt schon gelungen ist, in das Gebiet wirklich labiler Zustände vorzudringen. Sind zur Ausscheidung der Phase nicht mehr Keime des gleichen Stoffes erforderlich, so ist es doch wahrscheinlich, dass andere Stoffe deren Stelle vertreten. Da man es hier mit schwer kontrollierbaren Bedingungen zu thun hat, wird auch der wenig regelmässige Verlauf dieser Vorgänge verständlich. Mit der Zeit dürfte es aber dahin kommen, dass wir ganz nach Belieben werden diese oder jene Form entstehen lassen können; Herrn Prof. Ostwald's Experimente selbst zeigen, dass dieses Gebiet nicht unnahbar ist.

Zusammengefasst lautet also die Ansicht des Verfassers: Das von Prof. Ostwald aufgestellte Gesetz, dass bei stofflichen Umwandlungen nicht die stabilste, sondern die nächstliegende Form bevorzugt wird, ist theoretisch nicht genügend zu begründen. Es ist vielmehr nur eine Regel, deren gewöhnliches Zutreffen durch äusserliche Umstände bedingt und genügend verständlich ist.

Kladno, am 4. Oktober 1897.

Ueber Lösungsausdehnung bei Ammoniaksalzen. II

Von

Hugo Schiff und U. Monsacchi.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Die Chloride der Äthylbasen.

Im Anschluss an unsere frühere Mitteilung über Lösungsausdehnung bei Ammoniaksalzen[1]) haben wir die betreffenden Volumverhältnisse bei Lösung der Chlorhydrate der Äthylbasen eingehender studiert, um darüber zu entscheiden, ob dem Eintritt von Äthyl an Stelle von Wasserstoff eine regelmässige Änderung in den Volumverhältnissen entspricht.

Die Arbeitsmethode war genau die in der früheren Abhandlung angegebene. Namentlich war das Austrocknen der Salze im Pyknometer oder in den sonstigen Wägegefässen selbst, sowie die absolute Trockenheit der angewandten Füllflüssigkeiten, bei den so sehr hygroskopischen Verbindungen unerlässliche Bedingung für das Gelingen der Operationen und die Genauigkeit der Resultate.

Äthylaminchlorhydrat.

Das verwandte Präparat war in farblosen Schuppen krystallisiert, welche in grösserer Menge oberhalb 100° zu schmelzen anfingen und bei 105° völlig geschmolzen waren. Nahezu übereinstimmende Bestimmungen des spez. Gewichts konnten nur dadurch erzielt werden, dass man dem im luftleeren Pyknometer noch geschmolzenen Salz Benzol zufliessen liess, welches durch dasselbe Salz getrocknet worden war. In Benzol ist das Salz kaum löslich und zeigte, wie angegeben getrocknet und eine Spur Salz enthaltend, $D^{21}/_{4^0} = 0{\cdot}87858$. Für das Salz wurde gefunden:

1·2045   1·2002   1·2089

im Mittel 1·2045 bei 21°/4°.

Die bei 17° gesättigte dickflüssige wässerige Lösung enthält 70·59 % Chlorhydrat, entspricht also sehr nahe dem Molekularverhältnis $C_2H_8NCl + 2H^2O$, welches 69·4 % Salz verlangen würde. Ein Teil Salz löst sich hiernach bei 17° in 0·42 Teilen Wasser.

[1]) Diese Zeitschr. 21, 277.





Es wurden zwei Lösungen zu 65 und zu 60 % durch direkte Wägung von Salz und ausgekochtem Wasser dargestellt und daraus die anderen Lösungen durch systematische Verdünnung erhalten, wobei stets die Wassermenge nicht abgemessen, sondern abgewogen wurde. Folgende spez. Gewichte wurden für die Lösungen bei $^{21}/_{4}{}^{0}$ gefunden:

%	Spez. Gew.	%	Spez. Gew.
65	1·0496	60	1·0481
45	1·0414	50	1·0441
35	1·0343	40	1·0380
25	1·0253	30	1·0299
15	1·0150	20	1·0202
5	1·0039	10	1·0095

Ausserdem findet sich in der Litteratur eine Angabe von W. H. Perkin sen.[1]):

%	$D^{20}/_{20}{}^{0}$	ber. für $D^{20}/_{4}{}^{0}$
60·58	1·0505	1·0486

In der folgenden Tabelle vergleichen wir das nach diesen spez. Gewichten berechnete Volum von 100 g Lösung mit demjenigen, welches die 100 g vor der Lösung einnehmen. Das spez. Gewicht des Wassers wurde hier und im folgenden zu 0·99805 in Rechnung gebracht.

%	Volum von 100 g Lösung	Volum der Komponenten	Ausdehnung	Ausdehnung für 100 Volumen
65	95·2742	89·0148	6·2594	7·016
60·58	95·3587	89·7834	5·5730	6·207
60	95·4056	89·8915	5·5150	6·135
50	95·7785	91·6088	4·1697	4·552
45	96·0[illegible]97	92·4675	3·5522	3·809
40	96·3357	93·3262	3·0095	3·225
35	96·6843	94·1849	2·4994	2·654
30	97·0986	95·0436	2·0550	2·162
25	97·5280	95·9023	1·6857	1·758
20	98·0134	96·7609	1·2525	1·294
15	98·5163	97·6196	0·8967	0·919
10	99·0553	98·4783	0·5770	0·586
5	99·6086	99·3370	0·2716	0·273

Diäthylaminchlorhydrat.

Das Salz war sehr schwach gelblich gefärbt, ergab aber bei der Chlorbestimmung (Titrierung nach Volhard) 32·94 % Chlor gegen berechnete 33·02 %.

[1]) Journ. chem. soc. 55, 713—715. Einige Angaben für sehr verdünnte Lösungen (1 Mol auf 1—8 Liter Wasser) sind in letzter Zeit von A. Kanitz (Diese Zeitschrift 22, 345) veröffentlicht worden. Wir haben uns derselben nicht mehr bedienen können.



Das vermittels des Salzes getrocknete Benzol zeigte $D^{21}/_{4}{}^{0} = 0{\cdot}88044$. Das spez. Gewicht des Salzes wurde gefunden:

1·0470 }
1·0473 } Mittel 1·04715 bei 21/4°.

Die konzentrierte wässerige Lösung bildet eine syrupöse Flüssigkeit, deren Salzgehalt nicht bestimmt wurde. — Zwei Reihen von Bestimmungen des spez. Gewichts der Lösungen bei $^{21}/_{4}{}^{0}$ ergaben die folgenden Werte:

%	Spez. Gew.	%	Spez. Gew.
42	1·0130	48	1·01408
28	1.0084	36	1·01133
21	1·0056	24	1·00675
14	1·0028	16	1·00353
7	1·00034	12	1·00207
4	0·99944	6	1·00006

Es findet sich noch die Angabe von Perkin (l. c.).

%	$D^{20}/_{20}{}^{0}$	ber. für $D^{20}/_{4}{}^{0}$
61·58	1·0164	1·0146

Der Vergleich der hiernach berechneten Volume von 100 g Lösung mit den Volumen von je 100 g der Komponenten ergiebt die folgende Tabelle für den Betrag der Lösungsausdehnungen:

%	Volum von 100 g Lösung	Volum der Komponenten	Ausdehnung	Ausdehnung für 100 Volumen
61·58	98·5580	97·2970	1·2610	1·296
48	98·6111	97·9426	0·6685	0·682
42	98·7145	98.2242	0·4903	0·499
36	98·8792	98·5058	0·3734	0·379
28	99·1690	98·8814	0·2876	0·291
24	99·3292	99·0691	0·2601	0·262
21	99·4472	99·2099	0·2373	0·239
16	99·6484	99·4447	0·2037	0·205
14	99·7222	99·5385	0·1837	0·185
12	99·7934	99·6324	0·1610	0·162
7	99·9656	99·8671	0·0985	0·099
6	99·9940	99·9141	0·0799	0·080
4	100·0560	100·0079	0·0481	0·048

Diäthylaminchlorhydrat in Alkohol.

Nach einer Bestimmung von Perkin beträgt das spez. Gewicht einer 22·63 %igen Lösung des Salzes in Alkohol von 0·7947 bei $^{15}/_{15}{}^{0}$, 0·8417 bei derselben Temperatur.

Hieraus berechnet sich:

Das Volum der Komponenten von 100 g Lösung bei $^{15}/_{15}{}^{0}$	zu 118·969 ccm
Das Volum von 100 g Lösung	zu 118·807
Es ergiebt sich also Kontraktion von	0·162
oder für 100 Volume	0·136

Aus unserer früheren Abhandlung ist hierbei zu vergleichen, dass Ammoniumnitrat sich in Methylalkohol mit Kontraktion löst und dass Ammoniumjodid, welches bereits in wässeriger Lösung Kontraktion zeigt, sich mit etwa der dreifachen Kontraktion in Äthylalkohol löst.

Der Befund für Diäthylaminchlorhydrat steht also in Übereinstimmung mit den wenigen auf alkoholische Lösungen sich beziehenden Daten aus unserer früheren Abhandlung.

Triäthylaminchlorhydrat.

Die Analyse des Salzes ergab 26·21 % Chlor statt der berechneten 25·82 %; hiernach scheint es noch eine sehr geringe Menge Diäthylaminchlorhydrat enthalten zu haben, wovon es aber durch Umkrystallisieren nicht zu trennen ist.

Mit Anwendung von Benzol vom spez. Gewicht 0·87932 ergaben zwei Bestimmungen des spez. Gewichts des Salzes:

1·0692, 1·0685 } Mittel 1·06885 bei $^{21}/_{4}{}^{0}$.

In absolut trockenem Benzol ist das Salz nur in geringen Spuren löslich. Wasser löst bei 25—30° nahezu das anderthalbfache seines Gewichts, etwa im Molekularverhältnis 1 Mol.: $5 H_2O$, welches einem Gehalt der Lösung von 60 % entspricht. Die konzentrierte Lösung ist wiederum fast syrupös. In zwei Versuchsreihen wurden folgende spez. Gewichte von Lösungen bei $^{21}/_{4}{}^{0}$ bestimmt:

%	Spez. Gew.	%	Spez. Gew.
54	1·0157	48	1·0134
45	1·0118	40	1·0094
36	1·0075	32	1·0057
27	1·0037	24	1·0025
18	1·00057	14	0·9995
9	0·9986	4	0·9984

Perkin hat ausserdem noch angegeben:

%	$D^{20}/_{20}{}^{0}$	ber. für $D^{20}/_{4}$
57·26	1·0184	1·0166

Im folgenden ist wiederum das Volum von 100 g Lösung mit demjenigen von 100 g der Komponenten verglichen und daraus die prozentuale Lösungsausdehnung berechnet.



%	Volum von 100g Lösung	Volum der Komponenten	Ausdehnung	Ausdehnung für 100 Volumen
57·26	98·5938	96·3861	2·2077	2·291
54	98·4573	96·6116	1·8457	1·910
48	98·6724	97·0098	1·6626	1·714
45	98·8350	97·2089	1·6261	1·673
40	99·0607	97·5408	1·5199	1·558
36	99·2563	97·8062	1·4501	1·483
32	99·4326	98·0718	1·3608	1·387
27	99·6333	98·4037	1·2296	1·249
24	99·7505	98·6017	1·1488	1·165
18	99·9429	99·0010	0·9414	0·951
14	100·0452	99·2665	0·7787	0·784
9	100·1356	99·5983	0·5373	0·539
4	100·1588	99·9302	0·2286	0·229

Teträthylammoniumchlorid.

Dasselbe ist in wasserfreiem Benzol merklich löslich. Es wurde deshalb wasserfreies Ligroin angewandt, dessen spez. Gewicht bei $^{21}/_{4}{}^{0}$, über demselben Salz getrocknet und etwa damit gesättigt, zu 0·68329 gefunden wurde.

Das spez. Gewicht des Chlorids wurde gefunden:

$$\left.\begin{matrix}1{\cdot}0804\\1{\cdot}0798\end{matrix}\right\}\text{ Mittel } 1{\cdot}0801 \text{ bei } {}^{21}/_{4}{}^{0}.$$

Durch Abwägung wurde eine 63 %ige Lösung des Salzes bereitet und in dieser, zur Kontrolle des Gehalts der Lösung und zugleich der Reinheit des Salzes, der Chlorgehalt nach Volhard bestimmt. 0·650 g Lösung verbrauchten ca. $24{\cdot}74\,\frac{AgNO^3}{10} = 0{\cdot}08783$ g Chlor $= 0{\cdot}4094$ g Salz $= 62{\cdot}992$ %.

Die spezifischen Gewichte der wässerigen Lösungen bei $^{21}/_{4}{}^{0}$ ergaben sich wie folgt:

%	Spez. Gew.
63	1·0366
42	1·0176
28	1·0085
21	1·0044
14	1·0017
7	0·9998
4	0·9988

Aus Perkins Bestimmungen berechnet sich ferner durch geradlinige Interpolation:

%	$D^{15}/_{15}{}^{0}$	$D^{25}/_{25}{}^{0}$	ber. für $D^{20}/_{4}{}^{0}$
55·62	1·0323	1·0285	1·0286

Auch für die durch systematische Verdünnung erhaltene 7 %ige Lö-

sung wurde zur Kontrolle der Salzgehalt volumetrisch bestimmt und zu 7·016 % gefunden.

Das aus den Lösungen durch Abdampfen in einer Platinschale wiedergewonnene und, wie das erste, im trockenen Luftstrom und dann im Vacuo in der Wärme getrocknete Salz, stellte eine durchscheinende, krystallinische, wallratähnliche Masse dar, welche statt der berechneten 21·85 % nur noch 20·53 % Chlor enthielt. Die damit bereiteten Lösungen zeigten, im Vergleich mit denjenigen des ursprünglichen Präparats, bei gleicher Temperatur wesentlich niedrigere spez. Gewichte, z. B.:

%	Ursprüngliches Salz	Wiedergewonnenes
63	1·0366	1·0324
42	1·0176	1·0147
28	1·0085	1·0064
21	1·0044	1·0028
14	1·0017	1·0009

Die Lösungen eines zum zweiten Mal wiedergewonnenen Salzes gaben sogar noch etwas niedrigere Werte. Da hier also teilweise verändertes Salz vorlag, so haben wir zur Berechnung der Volumverhältnisse nur die erste Reihe benutzt[1]).

%	Volum von 100 g Lösung	Volum der Komponenten	Ausdehnung	Ausdehnung für 100 Volumen
63	96·4623	95·4012	1·0611	1·112
55·62	97·2195	95·9526	1·2669	1·320
42	98·2650	96·9988	1·2662	1·305
28	99·1585	98·1241	1·0344	1·054
21	99·5616	98·5982	0·9634	0·997
14	99·8265	99·1300	0·6965	0·703
7	100·0184	99·6628	0·3556	0·357
4	100·1840	99·8910	0·2930	0·293

[1]) Bei einer etwaigen umgekehrten Substitution unter Bildung von Alkohol und Triäthylaminchlorhydrat müsste der Chlorgehalt zunehmen, während die Analyse dessen Abnahme ergiebt. Übrigens macht 20%ige Kalilauge aus dem veränderten Salz, auch beim Erwärmen, keine flüchtige Base frei. Die neutrale Reaktion des Salzes schliesst aus, dass in geringer Menge Zersetzung in Salzsäure und Tetraäthylammoniumhydrat vorliege. Bei der angegebenen Art des Trocknens ist auch ausgeschlossen, dass das wiedergewonnene Salz noch Wasser enthalten habe. Übrigens wurden die Chlorhydrate der drei anderen Äthylbasen in ganz derselben Weise aus ihren wässerigen Lösungen wiedergewonnen und getrocknet, ohne dass Zersetzung zu beobachten gewesen wäre. — Die Verminderung des Chlorgehaltes könnte zur Annahme führen, dass mehrere Moleküle des Salzes, unter Elimination von einem Mol Äthylchlorid, ein Monochlorhydrat einer komplizierter zusammengesetzten Base in geringer Menge gebildet hätten. Ob Tetraäthylammoniumchlorid normal beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung (in Platinschalen) eine derartige Veränderung erleidet, wird wohl nur da entschieden werden können, wo das Salz in grossen Mengen rein dargestellt wird.



Wir geben hier zunächst eine Kurventafel der spez. Gewichte und haben in derselben zum Vergleich auch Ammoniumchlorid aufgenommen. Man ersieht sogleich, dass die Kurven für die Chloride von Triäthylamin und Tetrāthylammonium derjenigen des Ammoniumchlorids einigermassen ähnlich verlaufen, während sie für die Chlorhydrate von Di- und Triäthylamin, wenn auch unter sich ähnlich, doch von denjenigen der drei anderen Salze ziemlich verschieden sind. Für sehr viele unorganische Salze konnte früher für das spezifische Gewicht der Lösungen eine einzige, sich den experimentellen Ergebnissen sehr nahe anschliessende Interpolationsformel entwickelt werden. Ein Blick auf die nebenstehende Kurventafel ergiebt aber sogleich, dass für die Chloride der Äthylbasen nur durch zwei oder drei Formeln für beschränkte Intervalle eine einigermassen genügende Übereinstimmung zu erzielen wäre. Wir haben deshalb auf die Beigabe solcher Formeln verzichtet. Für praktische Erfordernisse erlaubt aber die Grösse der Tafel entsprechende spez. Gewichte leicht durch graphische Interpolation aufzufinden und auch sonstige Vergleiche bezüglich der spez. Gewichte der fünf Salze bei gleichem Gehalt der Lösung anzustellen. Wir wollen hier nur hervorheben, dass die Lösungen der Chlorhydrate von Di- und Triäthylamin

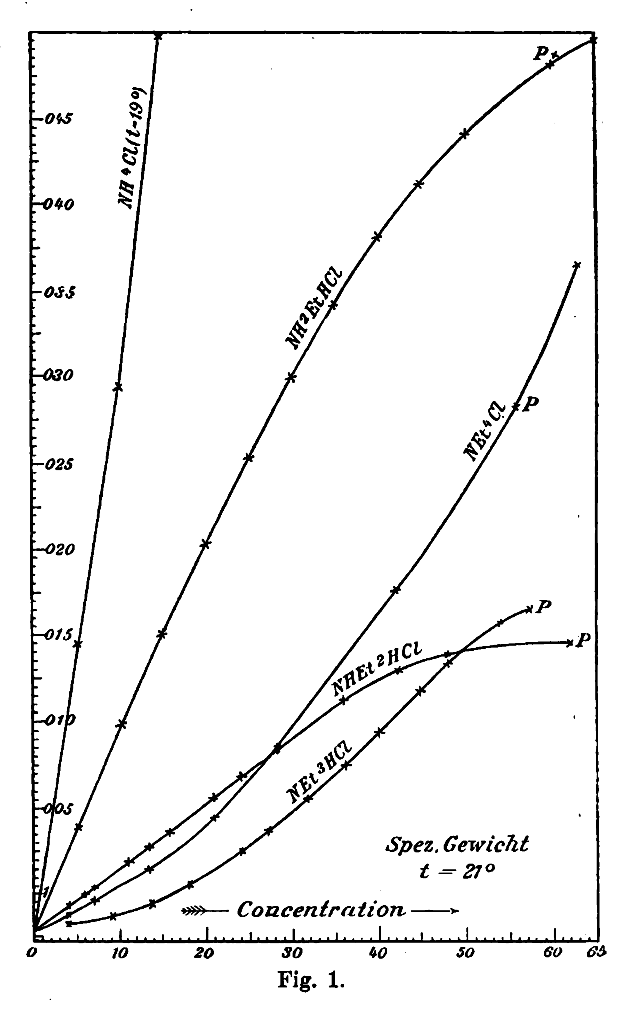


Fig. 1.

von 49·8 % Salzgehalt das gleiche spez. Gewicht 1·0143, die Lösungen von Diäthylaminchlorhydrat und von Tetrāthylammoniumchlorid von 27·6 % Salzgehalt das gleiche spez. Gewicht 1·0082 zeigen. Es ist ferner sehr wahrscheinlich, dass Lösungen von Äthylaminchlorhydrat und von Tetrāthylammoniumchlorid von 70·8 % Salzgehalt das gleiche spez. Gewicht 1·0510 zeigen werden.

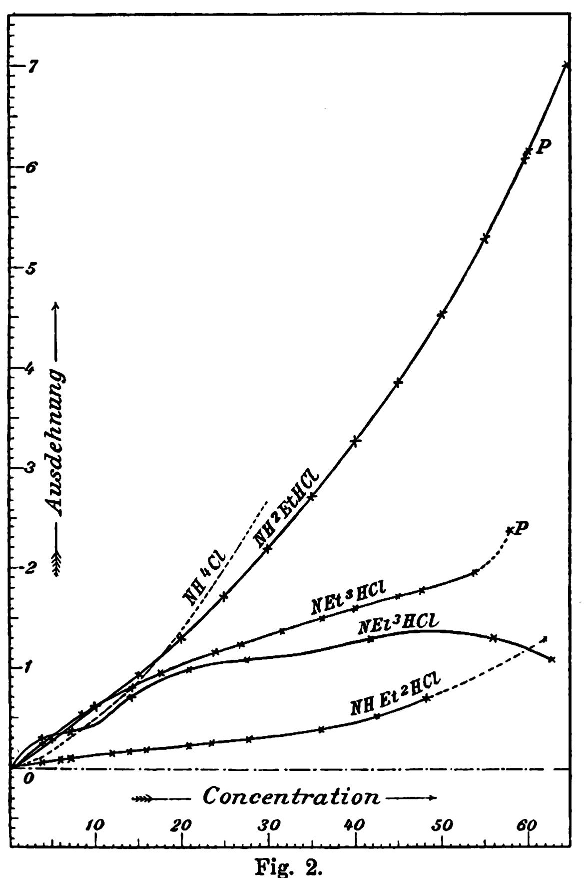


Fig. 2.

Die vier von Perkin herrührenden, in der Tabelle mit *P* bezeichneten Angaben schliessen sich den unsrigen als willkommene Bestätigung und Ergänzung aufs vortrefflichste an.

In einer zweiten Fig. geben wir die Kurven für die Lösungsausdehnungen der fünf Salze. Man ersieht sogleich, dass in dieser Beziehung nur noch das Äthylaminchlorhydrat sich dem Ammoniumchlorid einigermassen ähnlich verhält. Wieder unter sich ähnlich, aber von den beiden ersteren völlig verschieden, verhalten sich die Chlorhydrate von Di- und Triäthylamin.

Als etwas ganz verschiedenes erweist sich das Tetrāthylammoniumchlorid. Der ganz eigentümliche Verlauf der Kurve liess uns anfangs an der Reinheit des Salzes zweifeln, bis wir uns derselben versichert hatten. Wir bemerken übrigens, dass auch mit den etwas veränderten wiedergewonnenen Salzen aus zwei Versuchsreihen Ausdehnungskurven erhalten wurden, welche sich in ihrem eigentümlichen Verlauf der Kurve für das reine Salz ganz annähernd anschlossen. Wenn, wie wir annehmen, die Lösungsausdehnung bei Ammoniumchlorid und bei Amin-

chlorhydraten zu einem wesentlichen Anteil dadurch bewirkt wird, dass ein Teil des Salzes in Lösung in Amin und Säure dissociirt wird, so müssen in dieser Beziehung bei den Tetrammoniumchloriden, aus welchen sich direkt keine Säure abscheiden kann, ganz besondere Verhältnisse eintreten.

In den folgenden beiden Tabellen vergleichen wir noch die spez. Gewichte und die prozentigen Lösungsausdehnungen von Lösungen gleicher molekularer Konzentration, d. h. von solchen Lösungen, welche ein Molekül Salz in der gleichen Anzahl von Wassermolekülen gelöst enthalten.

Spezifische Gewichte.

1 Mol gelöst in	NH_4Cl	$NEtH_3Cl$	NEt_2H_2Cl	NEt_3HCl	NEt_4Cl
$6H_2O$	—	1·0402	1·0143	1·0158	1·0335
$10H_2O$	1·0646	1·0309	1·0119	1·0110	1·0223
$20H_2O$	1·0415	1·0228	1·0065	1·0038	1·0175

Prozent. Lösungsausdehnungen.

1 Mol gelöst in	NH_4Cl	$NEtH_3Cl$	NEt_2H_2Cl	NEt_3HCl	NEt_4Cl
$6H_2O$	—	3·569	0·884	2·025	1·176
$10H_2O$	1·764	2·273	0·406	1·649	1·330
$20H_2O$	0·710	1·533	0·261	1·240	1·085

Wir sind in der vorliegenden Arbeit von der Voraussetzung ausgegangen, dass die Ausdehnungskurve für Ammoniumchlorid, durch die allmähliche Substitution von Äthyl an die Stelle des Wasserstoffs, eine stetige und regelmässig zunehmende Veränderung erleiden würde. Diese Voraussetzung hat aber in den dargelegten Versuchsresultaten und den daraus berechneten Werten vorerst keine Bestätigung erfahren. Wir haben die Versuchsergebnisse oder die unter verschiedenen Betrachtungen daraus abgeleiteten Werte in mannigfachster Weise verglichen und kombiniert, ohne dass in einzelnen Fällen sich ergebende Regelmässigkeiten sich in allgemeinerer Weise bestätigt hätten. Wir verzichten deshalb darauf, auf solche Einzelheiten hier näher einzugehen. Es ist ja nicht schwer in längeren Zahlenreihen Annäherungen aufzufinden, namentlich wenn diese Reihen, wie es hier der Fall ist, in einer grundsächlichen Beziehung zu einander stehen. Ohne Zweifel liegt auch den vorerst in der Form von etwas scheinbar Unregelmässigem sich darbietenden Werten eine bestimmte Gesetzmässigkeit zu Grunde, aber es bedarf weiterer ähnlicher Versuchsreihen und der Erkenntnis der einzelnen, die Lösungsausdehnung bewirkenden und sie zusammensetzenden Faktoren, um jene Gesetzmässigkeit unter einem einzigen Gesichtspunkt zusammenfassen zu können.

Florenz, Istituto di studi superiori.

Referate.

101. **Über einige Abkömmlinge des Salicyldehyds** von P. Rivals (Compt. rend. 124, 368—370. 1897). Für das Kaliumsalz wurden die Bildungswärmen, bezogen auf festes Kali und flüssiges Aldehyd zu 186 K und 215 K gefunden; die erste Zahl bezieht sich auf das Salz mit $1 H_2O$, die andere auf das wasserfreie Salz plus Eis; die unmittelbar beobachteten Neutralisations- und Lösungswärmen fehlen leider.

Die Verbrennungswärme des durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Salicylaldehyd entstehenden Parasalicyls, $C_{14}H_{10}O_3$, ist 15897 K bei konstantem Volum, 15903 K bei konstantem Druck. *W. O.*

---

102. **Untersuchungen über die Uranstrahlen** von H. Becquerel (Compt. rend. 124, 438—444. 1897). Die Mitteilungen beziehen sich wesentlich auf die Entladungserscheinungen elektrisch geladener Körper in Gegenwart von metallischem Uran. Luftverdünnung verringert sehr die Wirkung, annähernd proportional der Quadratwurzel aus der Dichte. Der Verlust ist unter sonst gleichen Umständen annähernd proportional der Spannung. *W. O.*

---

103. **Anwendung der Röntgenstrahlen auf die Messung der elektromotorischen Kontaktkräfte** von J. Perrin (Compt. rend. 124, 496—498. 1897). Lässt man zwischen zwei parallel aufgestellten Platten verschiedener Metalle Röntgenstrahlen durchgehen, ohne dass sie Platten treffen, so wird die Luft zwischen ihnen leitend, und man beobachtet folgende Potentialunterschiede

Iridium—Platin	— 0·02 Volt
„ —Palladium	+ 0·01
„ —Kupfer	+ 0·18
„ —Zink	+ 1·06
„ —Aluminium	+ 1·33

welche mit den gewöhnlich so genannten Kontaktpotentialen der Metalle übereinstimmen.

Auch hat der Verf. bei einer Kette aus zwölf solchen auf Quantität geschalteten Kupfer-Zink-Elementen von je 100 cm^2 Fläche im Galvanometer einen Ausschlag erhalten. Polarisation konnte nicht beobachtet werden. *W. O.*

---

104. **Wirkung der freien Basen auf Salze** von A. Colson (Compt. rend. 124, 502—504. 1897). Wird in trockenes Ammoniak trockenes Diisobutylaminchlorhydrid gebracht, so wird Ammoniak aufgenommen, bis der Druck einen bestimmten Wert annimmt, 5·3 cm bei 11°, 8·5 cm bei 35°. Der Dampfdruck der freien Base ist viel kleiner, 0·4 cm bei 11°. Ähnlich verhält sich Piperidin, doch

ist der Druck bei 0° schon 76 cm. Der Druck steigt mit der Temperatur, weil die Aufnahme von Ammoniak Wärme entwickelt. — Es handelt sich um ein Gleichgewicht zweiter Ordnung mit drei Phasen, also einer Freiheit, und die erhaltenen Ergebnisse liessen sich somit voraussehen.

Werden die Chlorhydride beider Basen in Chlorwasserstoffgas gebracht, so wird welches aufgenommen. Das Gemenge von Mono- und Dichlorhydrid hat gleichfalls konstante Dissociationsdrucke, wie zu erwarten war. *W. O.*

---

105. **Über das Gesetz der Entladung des elektrisierten Urans in der Luft** von H. Becquerel (Compt. rend. **124**, 800—803. 1897). Das Gesetz wird durch folgende Formel dargestellt

$$\frac{dV}{dt}\left(a+\frac{b}{V}\right)=-1,$$

wo V das Potential, t die Zeit ist und a und b zwei Konstanten sind, die der Kapazität des Gebildes proportional sind. Für hohe Potentiale ist die Entladungsgeschwindigkeit unabhängig vom Potential, für geringe proportional demselben. Über die physikalische Bedeutung des Gesetzes hat der Verf. nichts geäussert.

Bei der Gelegenheit wird bemerkt, dass nunmehr seit einem Jahre in Abwesenheit jeder bekannten Strahlung aufbewahrte Uransalze mit nahezu unverminderter Stärke auf photographische Platten wirken. *W. O.*

---

106. **Bildungswärme des gelösten und des gasförmigen Formaldehyds** von M. Delépine (Compt. rend. **124**, 816—819. 1897). Um die Bildungswärme des gelösten Formaldehyds zu messen, brachte er dieses mit Ammoniak zusammen, wobei sich Hexamethylenamin bildet; da aber dieser Vorgang nur langsam erfolgt, wurde er nach einiger Zeit durch Zufügung von Salzsäure unterbrochen. Es wurden im Mittel 166 K fur ein Mol Ammoniak entwickelt, also die Reaktion $6\,CH_2O.Aq + 4\,NH_3.Aq = C_6H_{12}N_4.Aq + 6\,HO + 664\,K$. Mit Hilfe der bekannten Verbrennungswärme des Hexamethylenamins ergiebt sich die Bildung des gelösten Formaldehyds zu 404 K.

Die Lösungswärme wurde ermittelt, indem mittels Wasserstoffs vergastes Formaldehyd in Wasser absorbiert wurde; dabei werden 150 K entwickelt, welche Zahl sich der der starken Wasserstoffsäuren annähert. Dadurch wird die Bildungswärme des gasförmigen Aldehyds 254 K. Gegen die Bildungswärme des gewöhnlichen Aldehyds zeigt sich nicht die regelmässige homologe Differenz, wie denn allgemein bei den ersten Gliedern Unregelmässigkeiten vorhanden sind. *W. O.*

---

107. **Einfluss der Überkaltung auf den Gefrierpunkt der Lösungen von Chlornatrium und Alkohol** von F. M. Raoult (Compt. rend. **124**, 885—889. 1897). Um den Einfluss zu ermitteln, den die Überkaltung auf die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung hat, sind Versuche mit verschieden starken Überkaltungen angestellt worden. Dabei hat sich für dieselbe Lösung eine Abhängigkeit der scheinbaren Erniedrigung von dem Grade der Überkaltung ergeben, der linear mit dieser zunahm; extrapoliert man daher auf die Überkaltung Null, so ergiebt sich die wahre Gefrierpunktserniedrigung. Die Versuche sind im übrigen so angestellt



worden, dass die „Konvergenztemperatur“ mit der Gefriertemperatur selbst zusammenfiel. Die nachstehende Tabelle zeigt die Resultate:

	Gewicht	Erniedrigung korr.	Molekulare Erniedrigung	Korr. für die Überkaltung
NaCl	5·850	3·4237	34·23	0·0084
	2·859	1·6754	34·28	0.0101
	1·400	0·8211	34·31	0·0135
	0·690	0·4077	34·56	0·0165
	0·341	0·2073	35·56	0·0191
	0·176	0·1098	36·43	0·0234
Alkohol	5·014	1·9900	18·26	0·0127
	2·418	0·9645	18·34	0·0140
	1·195	0·4760	18·32	0·0159
	0·595	0·2367	18·29	0·0180
	0·301	0·1207	18·34	0·0243
	0·151	0·0600	18·28	0·0252

Wie man sieht, giebt Kochsalz schwach zunehmende molekulare Erniedrigungen, die sich dem theoretischen Werte 37·4 nähern, während Alkohol konstante, um den theoretischen Wert schwankende Werte giebt. Beides stimmt, wie der Verf. hervorhebt, vollständig mit den Forderungen der Theorie von Arrhenius überein. *W. O.*

---

108. **Über die Konstitution der Metalllegierungen** von G. Charpy (Compt. rend. **124**, 957—958: 1897). Gestützt auf die neueren Forschungen stellt der Verf. folgende zwei Typen von Legierungen auf: 1. eutaktische Gemische, in welche krystallisierte Stoffe, entweder reine Bestandteile oder auch Verbindungen eingelagert sind; 2. isomorphe Gemische, die von einer Art Krystalle, deren Zusammensetzung wechselt, gebildet werden. Diesen zweiten Typus hält er für sehr häufig. *W. O.*

---

109. **Über die Rolle der Peroxyde bei den Erscheinungen der langsamen Oxydation** von A. Bach (Compt. rend. **124**, 951—954. 1897). Zur Erklärung der kräftigen Oxydationserscheinungen im Organismus durch den reaktionsträgen freien Sauerstoff hat der Verf. eine grössere Anzahl freiwilliger Oxydationen untersucht, und bei sehr vielen die Bildung von Peroxyden beobachtet. Als Reagentien auf solche diente Titansäure (1 g Titansäure mit 20 ccm Schwefelsäure digeriert, auf 100 ccm verdünnt und filtriert), Vanadinsulfat (1 g Vanadinsäure heiss mit 20 ccm Schwefelsäure digeriert und auf 20 ccm verdünnt) und Kaliumbichromat-Anilin-Oxalsäure.

Mit diesen Hilfsmitteln wurde die Bildung von Peroxyden bei folgenden Stoffen nachgewiesen: Naszierender Wasserstoff, Phosphor, Natrium, Kalium, Zink, Eisen, Blei, Methyl-, Äthyl, *i*-Propylalkohol, Glycerin, Form-, Acet- und Benzaldehyd, Glukose, Essig-, Oxal-, Weinsäure, Äther, Essigsäureanhydrid, Phenol, Resorcin, Brenzkatechin, Tannin, Pyrogallol, Dimethyl-, Diäthylanilin, Phenylhydrazin, Formamid, Acetamid, Terpentinöl, Zimmtöl, Benzol, Petroleum, Chininsulfat, Morphinacetat, Brucin, Strychnin.

Der Verf. denkt sich die Reaktion so, dass der Sauerstoff als Doppelatom O_2 sich zu den Stoffen addiert, sie in Hyperoxyde verwandelt und dass diese dann weitere Oxydationswirkungen ausüben, bez. Wasserstoffhyperoxyd abspalten. Ausser den entsprechenden Dioxyden denkt er sich auch noch die Bildung von Tetroxyden, wie beim Kalium.

Auch bei der Verbrennung treten Peroxyde auf, wie man nachweisen kann, wenn man die Verbrennungsprodukte einer Wasserstoff- oder Kohlenoxydflamme an einer nassen gekühlten Schale sammelt. Im letzteren Falle nimmt der Verf. die Entstehung von Perkohlensäure (**23,** 164) an, da er eine charakteristische Reaktion derselben (grüner Niederschlag mit Kali und etwas Kobaltlösung) mit dem Verbrennungsprodukt erhielt. Im Falle des Wasserstoffs hält er die Bildung eines Tetroxyds H_2O_4 für wahrscheinlich, welches mit Wasser in Wasserstoffhyperoxyd und freien Sauerstoff zerfällt und daher nur soviel Permanganat zerstört, wie Wasserstoffhyperoxyd.

Gegen die Hypothese von Hoppe-Seyler, nach welcher naszierender Wasserstoff die Sauerstoffmolekeln spalten soll, so dass freie Sauerstoffatome entstehen, denen er die starke sekundäre Oxydationswirkung zuschreibt, giebt der Verfasser folgenden Versuch an. Luft wird in angesäuertes Wasser geleitet, in welchem ein mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech enthalten ist. Nach einer Stunde wird das Blech entfernt, und Indigolösung zugesetzt; diese wird in gewisser Zeit entfärbt. Um dieselbe Menge Indigo in gleicher Zeit zu entfärben, ist andererseits eine gewisse Menge Wasserstoffhyperoxyd erforderlich, welche gleichfalls bestimmt wird. Bei der Prüfung der mit Palladium behandelten Lösung erweist sich, dass sie viel weniger Permanganat entfärbt, als die gleich wirksame Wasserstoffhyperoxydlösung.

Daraus geht hervor, dass erstens entgegen der Theorie von Hoppe-Seyler bei der Oxydation des naszierenden Wasserstoffs ein Oxydationsmittel entsteht, das eine dauernde Existenz hat, also nicht atomistischer Sauerstoff sein kann. Andererseits ist es ein sauerstoffreicheres Oxydationsmittel, als Wasserstoffhyperoxyd, was sich gebildet hat, und der Verf. nimmt hier das oben erwähnte H_2O_4 an.

W. O.

---

110. Die chemischen Grundlagen der Lehre von der Giftwirkung und Desinfektion von B. Krönig und Th. Paul (Zeitschr. f. Hygiëne und Infektionskrankh. **25,** 1—112. 1897). Die Abhandlung enthält die genaueren Einzelangaben über die Versuchstechnik und die Zahlenergebnisse der Untersuchung, deren Gesamtergebnis in dieser Zeitschrift bereits (**21,** 414) veröffentlicht worden ist.

W. O.

---

111. Über die unendliche Verschiedenheit der elektrischen Energie von P. de Heen (Bull. de l'Institut de Physique de Liège, Heft 4, 1897, aus Bull. Ac. Belg. (3) **32,** 712—716. 1896). Es werden Versuche mitgeteilt, aus denen hervorgehen soll, dass die Elektrizitäten gleicher Spannung aus verschiedenen Quellen verschiedene Eigenschaften haben. Die Versuche bestanden darin, dass ein isoliert aufgestelltes Pendelelektroskop mit einer Holtzschen oder einer Ramsdenschen Elektrisiermaschine geladen wurde, bis das Pendel einen bestimmten Stand erreicht hatte; dann wurde die Zeit beobachtet, die für das Abfallen des Pendels in eine zweite Lage erforderlich war. Positive Ramsdenelektrizität brauchte

etwa doppelt so viel Zeit, wie positive Holtzelektrizität und diese doppelt so viel, wie negative aus der letzteren Quelle. Dies bringt den Verf. zu der Vermutung, dass sich +Holtz gegen +Ramsden wie negative Elektrizität verhalten müsse, und er „bestätigt“ diese Vermutung auch durch einige Versuche, die man im Original nachsehen möge. *W. O.*

---

112. **Über die Nitrobarbitur- und die Dimethylnitrobarbitursäure** von A. F. Hollemam (Rec. Pays-Bas **16**, 162—171. 1897). Der Verf. ist auf der Suche nach Isonitrokörpern mit der Konstitution $C\begin{smallmatrix}-NOH\\ \cdot\\ -O\end{smallmatrix}$ dazu gekommen, den genannten Säuren eine entsprechende Konstitution zuzuschreiben. Hantzsch und Schultze haben gezeigt, dass die genannte Gruppe stark saure Eigenschaften nebst gelber Farbe in wässeriger Lösung bedingt, während die echten Nitrokörper neutral und wenig gefärbt sind. Eine wässerige Lösung von Dimethylnitrobarbitursäure ist sehr gelb und leitet fast wie Salzsäure, was der Konstitution $CO{<}\begin{smallmatrix}N(CH_3)\\ N(CH_3)\end{smallmatrix}{>}\begin{smallmatrix}CO\\ CO\end{smallmatrix}{>}CNO_2H$ in der Iso-Form entspricht. Die Nitrobarbitursäure $CO{<}\begin{smallmatrix}NH-CO\\ NH-CO\end{smallmatrix}{>}CNO_2H$ bildet eine schwach gefärbte Lösung, die so bleibt, wenn ein Äquivalent Natron zugefügt wird; beim zweiten wird sie stark gelb, das dritte Äquivalent ändert nicht viel mehr. Dies wird sachgemäss so gedeutet, dass zunächst ein Imidwasserstoff abdissociiert ist; dann kommt der Wasserstoff der Isonitrogruppe, deren Ionisierung die gelbe Farbe bedingt. Bei der Dimethylsäure tritt dies sofort ein, da dort kein Imidwasserstoff vorhanden ist.

Diese Auffassung wird durch Messungen der Leitfähigkeit gestützt, welche nachstehend angegeben sind. Die Dimethylsäure hat bei 24·5° $\mu_v = 313{\cdot}3$ für $v = 32$ und 337·6 für $v = 1024$; da die maximale Leitfähigkeit auf 352 zu schätzen ist, so ist die Dissociation sehr vollständig. Die Nitrobarbitursäure hat 323·4 für $v = 32$ und 341·4 für $v = 512$, ist also gleichfalls sehr stark. Neutralisiert man die Säure stufenweise mit Natron, so sind die molekularen Leitfähigkeiten bei

Natron =	0	1	2	3
Nitrobarbitursäure	322·0	70·4	180·7	367·3
Salzsäure	360·9	115·6	324·7	527·8

Wie man sieht, sind die Zunahmen beim 2. und 3. Äquivalent Natron für Nitrobarbitursäure viel kleiner, als für Salzsäure, zum Beweise, dass bei dieser von den weiteren Äquivalenten noch ein erheblicher Betrag an Hydroxylionen vernichtet wird, dass also noch weitere dissociierbare Wasserstoffatome vorhanden sind. Das Trinatriumsalz ist etwas hydrolysiert. *W. O.*

---

113. **Über die Schmelzpunkte organischer Verbindungen** von A. P. N. de Franchimont (Rec. Pays-Bas **16**, 126—161. 1897). Aus der Besprechung eines weitschichtigen Materials gewinnt der Verf. folgende Sätze, die er mit zahlreichen Beispielen belegt:

Der Schmelzpunkt einer organischen Verbindung steigt, wenn zwei an dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatome durch ein Atom Sauerstoff ersetzt werden. Ebenso steigt er, wenn ein Atom Wasserstoff durch Hydroxyl ersetzt wird. Amid wirkt in gleichem Sinne; ebenso der Ersatz von drei an ein Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatomen durch ein Atom Stickstoff. Ersatz

von Wasserstoff durch Methyl erniedrigt den Schmelzpunkt, wenn der Wasserstoff an Kohlenstoff, Sauerstoff oder an Stickstoff im Amid gebunden war.

Einführung von Methyl wirkt in dem Sinne, dass wenn dabei die Symmetrie zunimmt, der Schmelzpunkt steigt. Auch erinnert der Verf. an die von Baeyer aufgestellte Regel bezüglich des Wechsels des Schmelzpunktes der gesättigten zweibasischen Karbonsäuren mit der paaren oder unpaaren Anzahl der Kohlenstoffatome. Hier hat gleichzeitig die Symmetrie einen grossen Einfluss.

Einige weitere, weniger allgemeine Regeln mögen in der Abhandlung nachgesehen werden. Sie schliesst mit einer Anzahl von Schmelzpunktstabellen homologer und analoger Verbindungen. *W. O.*

---

114. Transportable Kapillarelektrometer mit neuer Einstellvorrichtung und horizontaler Kapillare von H. Westien (Zeitschrift f. Instrumentenkunde **17**, 137—138. 1897). Das Instrument besteht aus zwei Gläschen mit eingeschliffenem Stopfen und eingeschmolzenen Platindrähten, die durch eine Kapillare verbunden sind, welche in zwei entsprechende kleine Tubulaturen der Gläschen eingesetzt sind. Ausserdem trägt das eine Gläschen noch einen weiten Tubus, der mit einem darüber gebundenen Gummiblatt verschlossen ist. Die Gläschen sind in Öffnungen einer starken Glasplatte eingesetzt, auf deren Oberfläche die dünne Kapillare mit Kanadabalsam und einem Deckglas wie ein mikroskopisches Präparat aufgeklebt ist. Das Ganze ist luftfrei in bekannter Weise mit Schwefelsäure und Quecksilber gefüllt. Auf das Gummiblatt drückt mittels einer zwischengelegten Elfenbeinplatte eine Schraube, durch welche man den Meniskus auf die gewünschte Stelle der Kapillare bringen kann. Das Ganze wird auf den Objekttisch eines gewöhnlichen Mikroskops gelegt. *W. O.*

---

115. Über die thermoelektrischen Eigenschaften einiger flüssigen Metalle von W. B. Brunie (Phil. Mag. (5) **43**, 397—410. 1897). Die thermoelektrischen Eigenschaften der untersuchten Metalle: Quecksilber, Zinn, Blei und Wismut erfahren beim Durchgange durch den Schmelzpunkt eine plötzliche Änderung derart, dass die Kurve der elektromotorischen Kräfte gegen die Temperatur an der Stelle des Schmelzpunktes eine Richtungsänderung zeigt. Diese ist im Falle des Bleis und Zinns gering, beim Quecksilber und Wismut gross und liegt in dem Sinne, dass aus im festen Zustande thermoelektrischen wirksamen Metallen solche mit geringer Wirksamkeit, ähnlich dem Blei, werden. *W. O.*

---

116. Leitfähigkeit durch Röntgenstrahlen, ultraviolettes Licht und Uranstrahlen von J. C. Beattie und Smoluchowski de Smolan (Phil. Mag. (5) 46, 418—439. 1897). Ausser einigen wesentlich bereits bekannten Resultaten bezüglich des Verhaltens von Luft, die durch die genannten Agentien leitend gemacht ist, enthält die Abhandlung als von wesentlicherem Interesse eine Reihe von Versuchen über die Potentialdifferenz zwischen verschiedenen Metallen in solcher leitenden Luft. Die Zahlenergebnisse erinnern sehr nahe an die, welche die gleichen Metalle beim Voltaschen Fundamentalversuch ergeben haben; insbesondere auch dadurch, dass ein sehr bedeutender Einfluss geringer Änderungen in der Oberflächenbeschaffenheit besteht. Die Mitteilung der beobachteten Werte hat



daher kein besonderes Interesse. Bei Versuchen in verschiedenen Gasen Wasserstoff, Sauerstoff und Luft wurden keine wesentlich verschiedenen Zahlen erhalten; indessen finden sich keine Angaben darüber, mit welcher Sorgfalt der Wasserstoff von Luft befreit war. *W. O.*

---

117. Alkoholische Gärung ohne Hefezellen II. Von E. Buchner (Ber. **30**, 1110. 1897). Die beschriebenen Versuche enthalten weitere Beweise dafür, dass die Gärwirkung ausgepressten Hefesaftes nicht von übrig gebliebenen lebenden Zellen herrührt, sondern von einem ungeformten Fermente, einer Zymase. Antiseptische Mittel, die lebende Hefezellen töten, lassen die Gärwirkung bestehen. Ferner kann man den Saft im Vakuum bei 30—35° trocknen, ohne dass er seine Wirkung verliert. Auch getrocknete Hefezellen, die sechs Stunden auf 100° erhitzt gewesen sind, bewirken Gärung, während kurze Erhitzung auf 140° die Wirksamkeit aufhebt. Zur Geschichte der Frage wird bemerkt, dass H. Will mit getrockneter und durch neunjähriges Aufbewahren getöteter Hefe Gärung erzeugt hat, und daraufhin die Möglichkeit ausgesprochen hat, dass die Gärung von einem seitens der Zelle produzierten Enzym, ohne unmittelbare Lebensthätigkeit derselben, bewirkt werden könnte (Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **19**, **20.** 1896).

W. O.

---

118. Unterjodige Säure und unterjodigsaure Salze von R. L. Taylor (Mem. and Proc. Phil. Soc. Manchester **41**, Part III, No. 8. 20 S. 1897). Die Versuche des Verf. knüpfen an Mitteilungen von Schönbein (Journal f. pr. Chemie 1861, 387) an, nach welchen schwach alkalisch gemachtes Jodwasser eine viel schnellere bleichende Wirkung hat, als die entsprechenden Hypochlorite und Hypobromite. Es ergiebt sich eine vollständige Bestätigung dieser Beobachtungen, und der Verf. betrachtet sie mit Recht als einen Beweis für die vielfach angezweifelte Existenz von Hypojoditen. Gleichfalls beweisend dafür sind die Versuche von Schwicker (**16**, 303) über die Umwandlungsgeschwindigkeit der Hypojodite; indessen werden die Eigenschaften der Lösung durch die gleichzeitige Anwesenheit von Jodkalium wesentlich geändert. Quantitative Versuche mit Indigolösung ergaben, dass in verdünnten und schwach alkalischen Lösungen fast ausschliesslich Bildung von Hypojodit stattfindet; eine Umwandlung in Jodat tritt bei gewöhnlicher Temperatur erst langsam ein, beim Sieden schnell.

Durch die Einwirkung von Jodwasser auf gefälltes Quecksilberoxyd kann man freie unterjodige Säure erhalten. Diese entfärbt Indigo gleichfalls in einer der Theorie entsprechenden Menge, aber sehr viel langsamer. Der Verf. giebt dafür eine etwas fernliegende Theorie; dem Ref. scheint eine katalytische Reaktionsbeschleunigung durch die Gegenwart der Hydroxylionen wahrscheinlicher.

Schönbein hatte sich bei seinen Versuchen sehr darüber gewundert, dass die Hypojoditlösung schon durch Stärke allein blau gefärbt wird. Der Verf. führt dies sachgemäss darauf zurück, dass die Reaktion zwischen Alkali und freiem Jod zu einem Gleichgewicht führt, bei welchem freies Jod übrig bleibt, wenn man beide Stoffe in äquivalenten Mengen anwendet. Nimmt man mehr Alkali, so wird stufenweise die Blaufärbung geringer, und bei vier Äquivalenten unmerklich. Natürlich hängt dies noch von der Gesamtverdünnung ab.

Auch mit Silbersalzen erhält man unterjodige Säure, doch sind die Lösungen, welche etwas Silber enthalten, viel weniger beständig, als die mit Quecksilberoxyd

erhaltenen. Auch gaben die quantitativen Versuche schlechtere Resultate, was an dem Mitgehen irgend einer Silberhypojoditverbindung in den Niederschlag von Jodsilber liegt. *W. O.*

---

119. Eine dynamische Theorie des elektrischen und Lichtmediums. III. Teil: Beziehungen zu den materiellen Medien von J. Larmor (Proc. Roy. Soc. 61, 272—285. 1897). Die Abhandlung enthält eine weitere Entwicklung der vom Verf. bereits früher (19, 501) behandelten Theorie der elektrischen Erscheinungen auf Grund der Annahme, dass als Grundelement der Erklärung oder Darstellung das bewegte „Elektron", d. h. eine sehr kleine Elektrizitätsmenge oder nach Helmholtz ein Atom Elektrizität dient. Gegenüber manchen Äusserungen der letzten Zeit ist es sehr erfreulich, den Verf. betonen zu sehen, dass diese Theorie in bestimmtem Sinne eine Entwicklung der Weberschen ist.

Ein Auszug aus der Mitteilung, die selbst wieder ein Auszug der ausführlichen, in den Phil. Trans. veröffentlichten Arbeit ist, kann hier nicht gegeben werden; es muss genügen, auf die Entwicklung der Wissenschaft in der angegebenen Richtung aufmerksam zu machen. *W. O.*

---

120. Ein Beitrag zur Theorie des Bleisammlers von F. Förster (Zeitschr. f. Elektrochemie 3, 525—531. 1897). Es werden zunächst die verschiedenen Theorien diskutiert, welche bezüglich des Vorgangs an der Anode des Bleisammlers aufgestellt worden sind, wobei der Verf. der von Le Blanc aufgestellten Theorie den Vorzug giebt. Für die Zulässigkeit der Annahme vierwertiger Bleiionen auch in sauren Lösungen wird der hübsche Versuch angeführt, dass in stark salzsaurer, mit Bleichlorid gesättigter und mit etwas Chlorammonium versetzter Lösung bei 0° das dem Platinsalmiak ähnliche Salz der Bleichlorwasserstoffsäure, $(NH_4)_2PbCl_6$, erhalten werden kann. Ferner wird darauf hingewiesen, dass man (wie schon früher bemerkt worden ist) die Vorgänge an den Elektroden nicht als eine Ladung oder Entladung von Ionen aufzufassen hat, sondern allgemeiner als eine Veränderung in der Ladung der Ionen, unter die auch der erwähnte Fall als Grenzfall zu rechnen ist. Dieser Satz wird an einer Anzahl weiterer Beispiele erläutert, wobei sich wieder die Möglichkeit ergiebt, im Sinne Le Blancs die an den Elektroden vorkommenden Vorgänge als primäre anzusehen, die man bisher als sekundäre betrachtet hat. *W. O.*

---

121. Über den Einfluss der Zeit auf den Kathodenvorgang bei der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen von C. Ullmann (Zeitschr. f. Elektrochemie 3, 516—521. 1897). Es handelt sich um die Bedingungen, unter welchen das schwarze, schwammige Kupfer sich ausscheidet. Bisher ist als wesentlich das Verhältnis zwischen Stromdichte und Konzentration als entscheidend dafür angesehen worden; der Verf. bemüht sich zu zeigen, dass die Zeit einen wesentlichen Faktor darstellt. Er bewerkstelligte die Elektrolyse in einem cylindrischen Gefässe mit parallelen horizontalen Elektroden; die Kathode, an der sich die Lösung verdünnt, lag oben, damit keine Vermischung der verschiedenen Flüssigkeitsschichten eintrat. Als Reaktion auf die anomale Ausscheidung wurde die plötzliche Erhöhung der Zersetzungsspannung angesehen. Bei der Untersuchung einer Anzahl Lösungen von verschiedenem Gehalt und mit verschiedenen Stromstärken

ergab sich angenähert die Beziehung:

$$\frac{i\sqrt{t}}{m} = \text{konst.}$$

Hier ist i die Stromstärke, t die Zeit und m der Molekulargehalt der Lösung im Liter.

Zum Schluss wendet sich der Verf. gegen die Annahme, dass bei einer gewissen Verdünnung sich sofort schwarzes Kupfer abscheide, und meint, eine bestimmte, wenn auch kleine Zeit würde immer vorhergehen, wo blankes Kupfer auftritt. Der Ref. kann sich dieser Ansicht nicht anschliessen. Die Bedeutung der Zeit bei den beschriebenen Versuchen ist die, dass sich durch den Strom die Konzentration an der Kathode allmählich vermindert; ist diese auf den kritischen Wert herabgegangen, so erscheint das schwarze Kupfer; ist die kritische Konzentration von vornherein da, so erscheint es eben sofort. Auch die Form der gefundenen Beziehung spricht dafür. Denn die Konzentrationsänderung ist das Ergebnis des Konfliktes zwischen Stromwirkung und Diffusion, und die letztere bedingt die Quadratwurzel aus der Zeit. *W. O.*

---

122. Die Diffusionskonstanten einiger Metalle in Quecksilber von G. Meyer (Wied. Ann. **61**, 225—234. 1897). Zwei Cylinder mit verdünntem Amalgam wurden am oberen Ende mit einer Lösung des betreffenden Metalls umgeben; der eine Cylinder war unten durch ein feines Sieb geschlossen, und tauchte in verdünnte Schwefelsäure. Durch Elektrolyse konnte an dieser Seite das gelöste Metall entfernt werden; von oben diffundierte dann welches nach, und die elektromotorische Kraft gegen die Metallsalzlösung änderte sich. Aus deren Wert liess sich weiter die Konzentration des Amalgams im Laufe der Zeit berechnen.

Der Verf. entwickelt die erforderlichen Gleichungen und teilt als gefundenen Wert für cm^2/Tag mit: Zink 2·09, Kadmium 1·56, Blei 1·37. Einfache Beziehungen zu den Atomgewichten haben sich dem Verf. nicht ergeben. (Die Produkte der Konstanten mit den Quadratwurzeln aus den Atomgewichten sind 16·7, 16·5 und 19·6 Ref.). *W. O.*

---

123. Moderne Kritik der Messungen der Kapillaritätskonstanten von Flüssigkeiten und die spezifische Kohäsion geschmolzener Metalle von G. Quincke (Wied. Ann. **61**, 267—280. 1897). Ausser polemischen Auseinandersetzungen enthält die Abhandlung Bemerkungen über das vom Verf. ausgesprochene Gesetz, dass die spezifische Kohäsion der Metalle bei ihren Schmelzpunkten sich als Multiple einer Konstante darstellen lassen; dasselbe wird aufrecht erhalten, und es werden weitere Zahlen zu seiner Bestätigung beigebracht, wegen deren indessen auf eine spätere Veröffentlichung verwiesen wird. *W. O.*

---

124. Über Luminescenz von W. Arnold (Wied. Ann. **61**, 313—329. 1897). Die Abhandlung ist ein Auszug aus der Dissertation des Verf. und enthält ein sehr reichliches Beobachtungsmaterial über das Verhalten der verschiedensten Stoffe gegen Kathodenstrahlen, Röntgenstrahlen, Uranstrahlen, Kanalstrahlen, (Strahlen, die rückwärts durch eine durchlöcherte Kathode treten) und Entladungsstrahlen (welche die Funkenentladung begleiten). Ein Auszug kann wegen des weitschichtigen Materials leider nicht gegeben werden. *W. O.*



125. Über Kapillaritätskonstanten geschmolzener Metalle von H. Siedentopf (Wied. Ann. **61**, 235—266. 1897). Über den Inhalt dieser Abhandlung ist bereits (**24**, 166) nach anderer Quelle berichtet worden. *W. O.*

---

126. Absorption ultravioletter Strahlen durch Dämpfe und Flüssigkeiten von J. Pauer (Wied. Ann. **61**, 363—379. 1897). Während Flüssigkeiten, wie bekannt, nur unscharfe Absorptionsbanden geben, zeigen sich bei Dämpfen scharfe Linien. Die Beobachtung derselben im Ultraviolett wurde durch photographische Aufnahme mittels eines aus Quarz und Flussspat konstruierten Spektroskops gemacht; als Lichtquelle dienten kräftige Funken, die zwischen Kadmiumelektroden oder solchen aus dem Ederschen Metallgemisch (Kadmium, Zink und Blei zu gleichen Teilen) übersprangen.

Benzol giebt als Dampf ein Spektrum, das wesentlich aus vier Liniengruppen von übereinstimmendem Bau besteht. Im flüssigen Zustande gehen diese Gruppen in Banden über, wobei sie sich gleichzeitig nach der Seite der langen Wellen verschieben. Beim Toluoldampf besteht das Absorptionsspektrum aus vielen Doppellinien, die indessen keinen regelmässigen Bau erkennen lassen. Äthylbenzol zeigt ein sehr ähnliches Spektrum, nur etwas nach den längeren Wellen verschoben. Die isomeren Xylole haben wesentlich verschiedene Dampfspektra; *o*-Xylol zeigt wenig Absorption, *m*- zwei und *p*- fünf Streifen. Chlor- und Brombenzol ergeben gleichfalls reiche Linienspektra, doch letzteres weniger. Beim Jodbenzol lassen sich fast keine Linien mehr erkennen. Anilindampf zeigt das am meisten gegen Rot verschobene Spektrum. Nitrobenzol zeigt als Dampf keine Linien, ebensowenig Thiophen; dagegen giebt Pyridin Linien. Schwefelkohlenstoff giebt viele feine Linien.

Die als Dämpfe untersuchten Flüssigkeiten wurden auch im reinen flüssigen Zustande und in Lösungen beobachtet. Dabei flossen immer die Liniengruppen in Banden zusammen, die nach den langen Wellen verschoben waren. Ähnliche Erscheinungen zeigten die Lösungen; bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel zeigte sich die Kundtsche Regel erfüllt, nach der stärker brechende Lösungsmittel den Absorptionsstreifen nach den längeren Wellen verschieben. *W. O.*

---

127. Explosion von Chlorperoxyd mit Kohlenoxyd von H. B. Dixon und E. J. Rusell (Journ. Chem. Soc. 1897, 605—607). Bei der Diskussion früherer Versuche war die Vermutung ausgesprochen worden, dass „naszierender" Sauerstoff die bekannte Trägheit dem trockenen Kohlenoxyd gegenüber nicht zeigen würde, wie der fertige Sauerstoff. Um dies zu prüfen, wurde ein Gemenge von Kohlenoxyd mit Chlorperoxyd hergestellt, sorgfältig getrocknet und dann explodiert. In den zwei angeführten Versuchen ergab sich, dass zwar das Peroxyd in Chlor und Sauerstoff zerfiel, dass aber das Kohlenoxyd unverbrannt blieb. Der naszierende Zustand scheint demnach mit der erwähnten Eigentümlichkeit nichts zu thun zu haben. *W. O.*

---

128. Über die kinetische Theorie der Wirbelbewegungen von L. Natanson (Bull. Acad. Krakau, April 1897, 155—167). Der Gegenstand der Abhandlung wird durch die Einleitungsworte hinreichend genau gekennzeichnet: Es handelt sich

darum, die Gleichungen für die Wirbelbewegungen der Flüssigkeiten aus den Grundhypothesen der kinetischen Theorie in ihrer abstrakten und allgemeinen Form herzuleiten. Die Untersuchung hat die Bedeutung, dass sie von einer wichtigen Eigentümlichkeit dieser inneren Wirkungen Rechenschaft giebt, die sich im Inneren der Materie vollziehen, und welche die Erhaltung der Störungen genannt worden ist. Es ergiebt sich, dass die von Helmholtz und Natanson gegebenen Gleichungen, welche die Wirbelbewegungen definieren, sich erfüllt finden, wenn die entsprechenden Kräfte den Gesetzen über die Momente und über die Bewegungsgrössen genügen müssen.

Bezüglich der Rechnungen muss auf die Abhandlung verwiesen werden.

W. O.

---

129. **Über die Umstände, welche die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks in verdünnten Säuren beeinflussen, mit besonderer Rücksicht auf den Einfluss gelöster Metallsalze** von J. Ball (Journ. Chem. Soc. 1897, 641—649). Der Aufsatz enthält einige Messungen über den Gegenstand, aus denen für die Aufklärung der Frage nichts wesentliches hervorgeht. *W. O.*

---

130. **Zur Theorie des Galvanotropismus.** II. Mitteilung: **Versuche an Wirbeltieren** von J. Loeb und W. Gerry. — III. Mitteilung: **Über die polare Erregung der Hautdrüsen von Amblystoma durch den konstanten Strom** von J. Loeb. — IV. Mitteilung: **Über die Ausscheidung elektropositiver Ionen an der äusseren Anodenfläche protoplasmatischer Gebilde als Ursache der Abweichungen vom Pflügerschen Erregungsgesetz** von J. Loeb und S. P. Budgett (Archiv für die ges. Physiologie 65, 41—47. — 308—316. — 518—534. — 1896—97). Die zusammengehörenden Mitteilungen berichten über eigentümliche Reizerscheinungen, welche verschiedene Organismen im konstanten Strome erleiden, und welche dem Pflügerschen Gesetze, nach welchem die Erregungen an der Kathode stattfinden, im Widerspruch stehen. Ohne auf die Beschreibung der einzelnen Beobachtungen einzugehen, können wir alsbald das Ergebnis dahin aussprechen, dass die beobachteten Wirkungen nicht durch den Strom als elektrische Energie bewirkt werden, sondern durch die Produkte der Elektrolyse. Insbesondere konnte gezeigt werden, dass eigentümliche Schleimabsonderungen, welche die Oberhaut von Amblystoma im Strome zeigt, sich auch durch schwaches Alkali hervorbringen lassen. Als Erklärungsprinzip nicht nur für die Abweichungen vom Pflügerschen Gesetz, sondern auch für dieses selbst wird demnach angenommen, dass an der Oberfläche der Zellen elektrolytische Ausscheidungen stattfinden, welche ihrerseits bestimmte chemische Wirkungen äussern und so den physiologischen Effekt hervorbringen.

Diese Auffassung ist durchaus plausibel, doch dürfte es wesentlich sein, auf die Frage einzugehen, in welchem Falle in einem Leitergebilde aus Elektrolyten überhaupt Ionenausscheidungen eintreten können. Die Antwort ist, dass dies im allgemeinen nicht, wie die Verf. anzunehmen scheinen, überall dort eintritt, wo verschiedene Elektrolyte aneinander grenzen, sondern dass dazu das Vorhandensein von semipermeablen Scheidewänden erforderlich ist, welche den Durchgang einzelner Ionen, wenn auch vielleicht nicht aufheben, so doch wesentlich erschweren können. Diese Bedingung pflege an der Oberfläche einer lebenden Zelle allerdings immer



erfüllt zu sein (vgl. Ostwald, diese Ztschr. 6, 71), und es kann vielleicht als empirisches Kriterium des Lebens einer Zelle dienen, dass ihre Umkleidung den halbdurchlässigen Charakter bewahrt. *W. O.*

---

131. Über die dämpfende Wirkung des magnetischen Feldes auf rotierende Isolatoren von W. Duane und W. Stewart (Wied. Ann. **61,** 436—445. 1897). Die früher beschriebene Erscheinung (**22,** 141) hat sich dahin aufgeklärt, dass sie von sehr geringen Spuren metallischen Eisens herrührt, die an den untersuchten Proben gehaftet haben. *W. O.*

---

132. Eine Methode zur Messung der Dielektrizitätskonstanten und elektrischen Absorption kleiner Substanzmengen vermittelst elektrischer Drahtwellen von P. Drude (Wied. Ann. **61,** 466—510. 1897). Vgl. diese Zeitschrift **23,** 267. *W. O.*

---

133. Die Erstarrungskontraktion für einige organische Verbindungen von A. Heydweiller (Wied. Ann. **60,** 527—540. 1897). Die Abhandlung enthält zunächst die Beschreibung eines Verfahrens, um die Volumänderung beim Schmelzen und Erstarren genau zu bestimmen. Dieses beruht wesentlich auf der Füllung des Dilatometers mit Quecksilber und der Substauz unter sorgfältigem Auspumpen; beim Erstarren hat man dafür zu sorgen, dass das Quecksilber möglichst in der ganzen Länge des Dilatometergefässes ausgebreitet ist. Alsdann können die von Schiff beschriebenen Schwierigkeiten (Lieb. Ann. **223,** 247), die in der Bildung von Hohlräumen liegen, vermieden werden. Beobachtungen in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes sind schwierig und in hohem Grade von der Reinheit des Stoffes abhängig (Lehrb. d. allg. Chemie **1,** 1004). Das Verfahren, die Volumänderung mit der Temperatur von der Seite der Flüssigkeit wie des festen Körpers auf den Schmelzpunkt zu extrapolieren, hält der Verf. für bedenklich, da ihm eine schnelle Zunahme des Ausdehnungskoëffizienten der Flüssigkeit in der Nähe des Schmelzpunktes vielfach entgegengetreten ist; dem Ref. scheint dies doch wahrscheinlich auf nicht genügend beseitigte Verunreinigungen zurückführbar zu sein, da der Schmelzpunkt für die Eigenschaften des festen Körpers ebensowenig ein ausgezeichneter Punkt ist, wie der Siedepunkt für die der Flüssigkeiten. Thatsächlich hatte der Verf. anfangs diese letztere Ansicht gehegt, doch fand er in der Stearinsäure einen Körper, welcher eine sehr starke Krümmung der Ausdehnungskurve in der Nähe des Schmelzpunktes zeigt, während er doch sehr rein war. Indessen liegen hier wahrscheinlich polymorphe Änderungen vor, die nach unveröffentlichten Erfahrungen des Ref. jenen Charakter sehr wohl zeigen können.

Nachstehend sind die Zahlenergebnisse mitgeteilt:

	Δ		m
Benzol	0·1304	0·1219	8°
Phenol	0·0540	0·0461	13°
Menthol	0·0653	0·0484	8°
Thymol	0·0709	0·0572	50°
Stearinsäure	—	0·1387	1°
Naphtalin	0·1454	0·1241	7°

In der Tabelle sind die Grenzwerte für den Volumunterschied von 1 g der genannten Stoffe angegeben. In letzter Reihe stehen unter *m* die vom Verf. gefundenen Breiten des metastabilen Gebietes, d. h. den Betrag der Unterkühlung, bei dem die Flüssigkeit freiwillig erstarrte. Auffällig ist in dieser Reihe der sehr kleine Wert für Stearinsäure, der noch unter 1° liegt; hiernach müsste dieser Stoff vermutlich dem kritischen Punkte fest-flüssig ziemlich nahe liegen, während andererseits der grosse Volumunterschied den gegenteiligen Schluss veranlassen würde. Letzterer Umstand ist aber vielleicht nur scheinbar, und rührt von der Bildung einer anderen Modifikation her, für die auch die Beobachtung spricht, dass das Volum der festen Form erst nach Tagen konstant wird.

Beziehungen zu anderen Eigenschaften der untersuchten Stoffe haben die gefundenen Werte nicht ergeben. Insbesondere hat ein Versuch, den inneren Druck aus der Volumänderung und der Erstarrungswärme zu berechnen, Werte ergeben, die mit den für die Flüssigkeit aus den kritischen Daten berechneten weit auseinandergehen. *W. O.*

---

134. **Leitungsvermögen der Kohlen für Wärme und Elektrizität** von L. Cellier (Wied. Ann. 61, 511—526. 1897). Der Inhalt der Arbeit ist bereits nach anderer Quelle referiert (22, 636). *W. O.*

---

135. **Ein einfacher und wirksamer Siedepunktsapparat für die Anwendung tief und hochsiedender Stoffe** von H. C. Jones (Amer. chem. Journ. 19, 581 bis 597. 1897). Das Wesentliche des Apparates besteht in der Anbringung eines Cylinders aus dünnem Platinblech von 8 cm Höhe und 2·5 cm Weite, welcher das Gefäss des Thermometers umgiebt. Dieser Cylinder wird in die im unteren Teile des Siedegefässes befindliche Schicht von Glaskugeln gesteckt und ist so lang, dass beim Sieden die Flüssigkeit nicht über den oberen Rand gelangt. Im übrigen hat der Apparat das Aussehen des älteren Beckmannschen und ist in eine dicke Hülle von Asbest eingelagert. Der Zweck des Platincylinders ist, die zurückfliessende Flüssigkeit zu verhindern, mit der Kugel des Thermometers zusammenzutreffen, und ferner das Thermometer gegen Temperaturbeeinflussung von seiten der Gefässwände zu schützen. Um einen besseren Temperaturausgleich im Cylinder zu bewirken, ist er noch zum Teil mit einer Schicht Platinschnitzel gefüllt.

Die Versuche, bei denen als höher siedende Lösungsmittel Anisol und Anilin benutzt worden sind, zeigen eine befriedigende Übereinstimmung. *W. O.*

---

136. **Isotypie bei chemisch ähnlichen Körpern und der Carborund** von F. Rinne (N. Jahrb. der Miner. 2, 1—27. 1897). Schon früher hat der Verf. wiederholt darauf hingewiesen, dass die Elemente und einfacher zusammengesetzten Stoffe in ähnlichen Krystallen auftreten, die zwar nicht isomorph oder morphotrop sind, aber doch durch die Übereinstimmung des Habitus und das Auftreten sehr nahe gleicher Winkel an entsprechenden Stellen eine Verwandtschaft aufweisen. Nach einer Erörterung der hier vorhandenen Möglichkeiten von Irrtum und Voreingenommenheit geht er auf die Schilderung der einzelnen nachweisbaren Typen ein, und stellt folgende Übersicht auf, wobei nur einzelne Repräsentanten der isomorphen Gruppen genannt sind.

Regulär	Hexagonal			Tetragonal		Rhombisch
	I.	II.	III.			
	Arsentypus	Quarztypus	Magnesiumtypus	α-Zinntypus	Rutiltypus	β-Zinntypus
Au	*As*	SiO_2	*Mg*	*α-Sn*	(*ZnCa*)	*β-Sn*
Hg	*Zn*	*HgS*	(*Ir*, *Os*)	*B*	TiO_2	
Al	*C*		*ZnO*	TeO_2	*AgFe*	
C	*NiS*		*ZnS*	TiO_2	$MgFe_2$	
Si			*AgJ*	*HgCl*		
Pb			*CSi*			
P			H_2O			
Fe			SiO_2			
Pt			COJ_2			

Insbesondere ergiebt eine Diskussion der Formen des Carborunds, dass auch dieser einfach zusammengesetzte Körper sich einem der Typen anschliesst, und zwar dem sehr verbreiteten Magnesiumtypus, der durch eine Grundpyramide mit dem Winkel 117 bis 118° gekennzeichnet ist. *W. O.*

---

137. Chabasit mit Krystallwasser, Krystallschwefelkohlenstoff, Krystallkohlensäure, Krystallalkohol u. s. w. von F. Rinne (N. Jahrb. d. Miner. 2, 28—37. 1897). Von Friedel ist (Bull. Soc. fr. de Miner. **19**, 94. 1896) beobachtet worden, dass teilweise entwässerter Chabasit verschiedene Stoffe, wie Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Luft, Alkohol in grossen Mengen, und wie es scheint, nach festen Verhältnissen aufzunehmen vermag. Der Verf. hat diese Verhältnisse optisch eingehender verfolgt und schildert die sehr bedeutenden Änderungen, welche eintreten, wenn man fast ganz entwässerten Chabasit in Gestalt dünner Platten mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Aus den starken optischen Änderungen zieht er den Schluss, dass sich der aufgenommene Stoff nicht mechanisch verdichtet, sondern in „molekularer Durchdringung" in der Zeolithsubstanz befindet. Dem Ref. scheint es sich hier mehr um eine Frage der Grösse der Raumanteile zu handeln, innerhalb deren sich der Vorgang vollzieht; sind diese kleiner, als eine Lichtwellenlänge, dann dürften die geschilderten optischen Wirkungen auch bei blosser mechanischer Durchdringung eintreten.

Für einen chemischen Vorgang spricht anscheinend auch die Thatsache, dass beim Austreiben des Schwefelkohlenstoffs in der Hitze dieser nicht unzersetzt entweicht, sondern erst Kohlendioxyd und dann Schwefelwasserstoff auftritt. Es liegt hier eine Reaktion mit dem noch vorhandenen Wasseranteil des Chabasits vor, die durch die überaus feinporige Beschaffenheit des Materials, wie es scheint, bedeutend katalytisch beschleunigt wird. Nach dem Erhitzen stellt sich der Zustand wieder her, der im erhitzt gewesenen Chabasit vor der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs vorhanden gewesen war.

Auch Alkohol wird aufgenommen; an der Luft verdunstet er und wird durch Wasser ersetzt. Aufnahme findet ferner bei Chloroform, Benzol, Anilin und manchen anderen organischen Flüssigkeiten statt; an der Luft verdunsten sie gleichfalls und werden durch Wasser ersetzt. Der Verf. hofft, dass das Verhalten dieser fremden eingelagerten Flüssigkeiten auch Aufschluss über die Rolle des Wassers im Chabasit geben wird.

Den einfachsten Aufschluss über dessen Rolle wird man erhalten, wenn man den Dampfdruck als Funktion des Wassergehaltes untersucht; je nachdem man eine geneigte stetige oder eine aus einzelnen Horizontalen bestehende gebrochene Kurve findet, handelt es sich um eine Lösung (im weiteren Sinne) oder eine chemische Verbindung. Freilich ist hierbei alle Sorge darauf zu wenden, dass wirkliche Gleichgewichtszustände zwischen dem Stoff und dem Wasserdampf zur Beobachtung gelangen. *W. O.*

---

138. Über die Löslichkeit von Mischkrystallen und die Grösse des Krystallmoleküls von A. Fock (Ztschr. f. Kryst. 28, 337—413. 1897). Die Abhandlung enthält neben theoretischen Erörterungen, die dem Ref. nicht unbedenklich erscheinen, sehr ausgedehnte und dankenswerte Bestimmungen über die Löslichkeit von Mischkrystallen. Diese beziehen sich auf folgende Paare:

Kaliumchlorid—Ammoniumchlorid,
Kaliumbromid—Ammoniumbromid,
Kaliumchlorid—Kaliumbromid,
Kaliumnitrat--Thalliumnitrat,
Baryumnitrat—Bleinitrat,
Bleinitrat—Strontiumnitrat,
Kaliumsulfat—Ammoniumsulfat,
Kaliumsulfat—Kaliumchromat,
Bleiformiat—Baryumformiat,
Kupfersulfat—Nickelsulfat,
Bleihyposulfat—Strontiumhyposulfat,
Kaliumkupfersultat—Ammoniumkupfersulfat,
Kupferammoniumsulfat—Nickelammoniumsulfat,
Kupferammoniumsulfat—Zinkammoniumsulfat,
Kaliumalaun—Thalliumallaun.

Seine Ergebnisse fasst der Verf. folgendermassen zusammen:

Die Theorie der festen Lösung findet Bestätigung.

Das Gleichgewicht einer gesättigten Lösung wird ebenso sehr durch den dissociierten wie den nicht dissociierten Anteil bedingt, nicht aber durch einen allein.

Die Krystallmoleküle der einfachen chemischen Körper sind, soweit die Untersuchungen reichen, allgemein mit den normalen chemischen Molekülen identisch. Daraus folgt die Unzulänglichkeit der Bravaisschen Theorie.

Die bisherige Annahme, dass die in der Lösung zerfallenden Doppelsalze und krystallwasserhaltigen Verbindungen im krystallisierten Zustande chemische Moleküle, d. h. besonders abgegrenzte Komplexe bilden, ist nicht haltbar. Die konstante chemische Zusammensetzung ist auf eine regelmässige Ineinanderstellung regelmässiger Molekülhaufen zurückzuführen. *W. O.*

---

139. Die racemische Umwandlung des Ammoniumbimalats von F. B. Kenrick (Ber. 30, 1749—1757. 1897). Nach einer Beobachtung von van't Hoff erleidet das inaktive hydratische Ammoniumbimalat zwischen 70° und 75° eine Umwandlung unter teilweiser Schmelzung; der Verf. beschäftigt sich mit der Frage, welcher Art diese Umwandlung ist. Es kann sich einerseits um eine Spaltung in die beiden aktiven Anteile, andererseits um die Bildung einer anderen Form des



racemischen Salzes handeln. Je nachdem das eine oder andere eintritt, muss das Verhalten verschieden sein. So würde im ersten Falle die Umwandlungstemperatur durch die Anwesenheit des einen aktiven Salzes nicht beeinflusst werden, im anderen wohl; der Versuch ergab, dass keine Beeinflussung stattfindet. Ebenso ergaben Löslichkeitsbestimmungen die erwartete Beziehung, dass oberhalb der Umwandlungstemperatur Zusatz der aktiven Form die Löslichkeit nicht änderte, unterhalb dagegen vermehrte; doch war der Unterschied nur klein. Dass aktives Salz neben inaktivem unterhalb der Umwandlungstemperatur in der Lösung vorhanden war, liess sich durch mikroskopische Krystallisationsversuche, sowie durch polarimetrische Bestimmungen nachweisen, wobei die geringe Drehung der äpfelsauren Salze nach den Versuchen von Gernez durch Zusatz von Ammoniummolybdat sehr vergrössert wurde.

Die aus den Löslichkeitsbestimmungen sich ergebenden Gleichgewichtsverhältnisse finden sich schliesslich in anschaulicher Weise graphisch dargestellt.

W. O.

---

140. **Einige Anwendungen der chemischen Gleichgewichtslehre auf komplexe anorganische Verbindungen** von W. Meyerhoffer (Ber. **30**, 1804—1809. 1897). Es wird ein Fall erörtert, wo aus einer gemischten Lösung von Kaliumdichromat und Arsensäure je nach dem Verhältnis eine Verbindung beider Stoffe oder Kaliumdichromat allein sich ausgeschieden hat; die Verhältnisse werden dadurch noch etwas verwickelter, dass das Doppelsalz wasserhaltig und wasserfrei auftreten kann. Die Vorgänge bei fortlaufender Einengung werden eingehend an der Hand der Lehre von den Lösungsgleichgewichten geschildert, wobei es sich herausstellt, dass eine Verbindung von der Art der Doppelsalze vorliegt. *W. O.*

---

141. **Notiz über uneinengbare Lösungen** von W. Meyerhoffer (Ber. **30**, 1810—1812. 1897). Wenn die feste Phase eines Lösungsgleichgewichts das Lösungsmittel mit gleichem Dampfdruck enthält, wie die Lösung, so wird beim Einengen nicht die Lösung das Lösungsmittel verlieren, sondern der feste Körper. Das einfachste Beispiel ist Eis neben Lösung; dunstet man bei der Gleichgewichtstemperatur ein, so kann wegen der Anwesenheit des Eises die Lösung nicht konzentrierter werden, und der Dampf muss vom Eise geliefert werden. Der Verf. erörtert noch einige andere Möglichkeiten für die Bildung eines solchen Lösungsgleichgewichtes.

W. O.

---

142. **Über wissenschaftliche und technische Bildung** von W. Ostwald (Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 5—11. 1897). Der auf der vierten Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft gehaltene Vortrag hat den Zweck, die deutschen Chemiker vor den bedenklichen Folgen zu warnen, die sich nach Ausweis anderweit gemachter Erfahrungen einstellen würden, wenn die in weiten Kreisen geplante Einführung eines allgemeinen chemischen Staatsexamens zur Wirklichkeit gemacht werden sollte. Es darf vielleicht hier schon bemerkt werden, dass nach unzweideutigen Kundgebungen von zuständiger Seite die Warnung auf günstigen Boden gefallen ist. — Auf Seite 19—29 findet sich die Diskussion über die Frage. *W. O.*

---

143. Über elektrische Öfen von Pfleger (Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 12—15. 1897). Es wird eine Beschreibung der Einrichtung und Wirkungsweise einiger elektrischer Öfen gegeben, welche von der Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt gebaut werden. Daran knüpfen sich Bemerkungen über Destillation von Metallen mittels des elektrischen Bogens in solchen Öfen. Einen solchen Ofen beschreibt a. a. O. Liebmann. *W. O.*

---

144. Demonstration einiger kapillarelektrischer Versuche von W. Nernst (Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 29—31. 1897). Es wird darauf hingewiesen, dass nach der Formel des Verf. Verschiedenheiten im Potentialunterschied zwischen Quecksilber und Elektrolyt, welche Verschiedenheiten der Oberflächenspannung bedingen, entsprechende Verschiedenheiten in der Konzentration der Quecksilberionen voraussetzen. Dieser, wohl schon früher geltend gemachte Gesichtspunkt wird durch einige leicht auszuführende Demonstrationsversuche belegt. *W. O.*

---

145. Über ein Kohlengaselement von W. Borchers (Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 42—54. 1897). Im Anschluss an seine bekannten früheren Versuche teilt der Verf. neue mit, durch welche bewiesen wird, dass es wirklich möglich ist, Kohlenoxyd elektrolytisch zu verbrennen; merkwürdigerweise giebt es aber nicht Kohlendioxyd, sondern als primäres Oxydationsprodukt Oxalsäure. (Es bildet sich also wieder nicht die beständigste Form, sondern die nächstliegende). Für die Absorption des Sauerstoffs wird ein Gemisch von Manganhydroxyd und Kalk (Weldonschlamm) angewendet, während für das Kohlenoxyd die saure Cuproammoniumlösung beibehalten wird (was unzweifelhaft ein Fehler des Apparates ist).

Es werden sehr verschiedene Formen solcher Ketten beschrieben; die elektromotorische Kraft betrug 0·61 V. bei Anwendung von Kupferlösung; wurden andere Lösungen angewendet, so ergaben sich sehr viel kleinere Kräfte, zum Beweis, dass die reduzierende Wirkung notwendig war. Ähnlich wurde die Wirksamkeit des Weldonschlammes nachgewiesen. *W. O.*

---

146. Über Synthesen von organischen Säuren von W. v. Miller (Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 55—58. 1897). Die vom Verf. und seinen Mitarbeitern seit einigen Jahren ausgeführten interessanten elektrolytischen Synthesen, über die nach früheren Mitteilungen einzeln berichtet worden ist, werden in sehr übersichtlicher Weise zusammengefasst. *W. O.*

---

147. Über die Berechnung der Kapazität eines Bleiakkumulators bei variabler Stromstärke von Liebenow (Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 58—63. 1897). Es wird eine wesentlich empirische Formel mitgeteilt, welche gestattet, das in der Überschrift angegebene Problem angenähert zu lösen. *W. O.*

---

148. Über elektrische Wanderung von Colloiden von Coehn (Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 63—67. 1897). Wenn in einen Stromkreis kolloide Lösungen zwischen reinem Wasser elektrolysiert werden, so zeigt sich eine Wanderung des Kolloids. In den vom Verf. beobachteten Fällen findet die Wanderung immer zur Anode statt. *W. O.*

---

149. Über ein elektrochemisches Verfahren, Wechselstrom in Gleichstrom zu verwandeln von L. Grätz (Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 67—71. 1897). Für den genannten Zweck wird das Verhalten des Aluminiums benutzt, sich in verdünnter Schwefelsäure als Anode mit einem isolierenden Überzuge zu bekleiden, welcher Strömen unter 22 V. den Durchgang wehrt, während entgegengesetzte Ströme ohne Schwierigkeit durchgehen. Stellt man daher eine Aluminium- und eine beliebige andere, z. B. Kohlenplatte einander in verdünnter Schwefelsäure gegenüber, so hat man ein Stromventil, welches von Wechselströmen nur den einen Teil durchlässt. Man erhält so einen pulsierenden Gleichstrom. Soll das Pulsieren beseitigt, und gleichzeitig auch die andere Hälfte des Wechselstromes benutzt werden, so muss man vier derartige Apparate in geeigneter Weise (wie die Ventile an einer doppeltwirkenden Pumpe) einschalten.

Dasselbe Prinzip ist gleichzeitig von Pollack (s. w. u.) benutzt worden.

W. O.

---

150. Über eine galvanometrische Titriermethode von Salomon (Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 71—74. 1897). Das Verfahren beruht auf der Thatsache, dass ein schwach geplanter Strom durch Polarisation zurückgehalten wird, wenn er durch zwei Silberplatten und einen silberfreien Elektrolyten gehen soll; sowie aber etwas Silber im Elektrolyt enthalten ist, verschwindet die Polarisation, und ein Strom kann sich herstellen, dessen Stärke von der Konzentration der Silberionen abhängig ist (23, 167). Das Titrierverfahren besteht darin, dass man z. B. die Lösung eines Chlorids so lange mit Silber versetzen kann, ohne dass durch die eingeschalteten Silberelektroden ein Strom geht, als noch Chlorionen in der Lösung enthalten sind. In dem Augenblicke, wo Silber überschüssig ist, tritt der Strom ein. *W. O.*

---

151. Beschreibung des elektrochemischen Laboratoriums der technischen Hochschule in München von W. von Miller (Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 74 bis 79. 1897). Bei den jetzt stattfindenden vielfältigen Neueinrichtungen elektrochemischer Laboratorien wird die vorliegende Schilderung einer ungemein durchdachten und vollkommenen Anordnung dieser Art vielen sehr willkommen sein. Wegen der interessanten Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden.

Die unter 143 bis 151 referierten Arbeiten und Demonstrationen sind sämtlich der diesjährigen Versammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft in München vorgelegt worden. W. *O.*

---

152. Über die Lösungen des Acetylens und ihre explosiven Eigenschaften von Berthelot und Vieille (C. r. 124, 988—996. 1897). Es wurden Lösungen von Acetylen in Aceton hergestellt, welches bei 10° eine Löslichkeit von 23 bis 24·6 zeigt. Das Henrysche Absorptionsgesetz ist bis zu ziemlich hohen Drucken (20 Atm.) sehr angenähert gültig; nur nimmt bei den höheren Drucken die Löslichkeit etwas zu.

Die mit Acetylen gesättigte Lösung zeigt eine Beziehung zwischen Druck und Temperatur, welche von derselben Form ist, wie der Dampfdruck einer homogenen Flüssigkeit. Eine Lösung von 69 g Acetylen in 301 g Aceton ergab einen Druck, der sich durch eine Formel von der Gestalt $\log p = a + b\alpha^t$ darstellen

liess, wo $a = 5{\cdot}11340$, $b = 1.5318$, $\log a = \bar{1}{\cdot}99696$ ist. An diesem Druck ist der eigene Dampfdruck des Acetons nur mit wenigen Prozenten beteiligt.

Die Lösungen haben je nach dem Gehalt an Acetylen ziemlich verschiedene explosive Eigenschaften. Unter 10 Atm. gesättigt ist die Lösung sehr beständig, und das enthaltene Acetylen explodiert nicht, auch wenn das darüber befindliche Gas zur Explosion gebracht wird. Bei höherer Konzentration beteiligt sich aber auch das gelöste Acetylen. Die Explosion geht mit sehr mässiger Geschwindigkeit vorwärts und braucht 0·39 Sekunde, um sich zu entwickeln; der Druck steigt auf 5000 Atm. Dabei wird nicht nur das Acetylen, sondern auch das Aceton zersetzt; es bildet sich eine kohlige Masse und ausserdem Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure. *W. O.*

---

153. Bemerkungen über die explosive Zersetzung der Lösungen des Acetylens von Berthelot und Vieille (C. r. **124**, 996—1000. 1897). Die vorstehenden Beobachtungen werden einer Berechnung in dem Sinne unterworfen, dass ermittelt wird, welche Temperaturerhöhung das Gemisch von Aceton und Acetylen erfahren würde, wenn letzteres plötzlich zersetzt wird, und dabei die entsprechende Wärmemenge entwickelt. Das Ergebnis ist, dass bei 10 Atm. gesättigte Lösungen noch nicht bis zum vollständigen Verdampfen des Acetons gebracht werden würden, während bei Lösungen von 20 Atm. die Temperatur über 1000° steigen würde, auch wenn man die Wärmemenge für die Zersetzung des Acetons in Abzug bringt. Der letztere Vorgang steigert in hohem Grade den Druck, und macht die Explosion gefährlicher, als sie bei der gleichen Menge reinen Acetylens wäre. *W. O.*

---

154. Über einige Bedingungen der Fortpflanzung der Zersetzung des reinen Acetylens von Berthelot und Vieille (C. r. **124**, 1000—1004. 1897). Unter Atmosphärendruck pflanzt sich die Explosion im Acetylen nicht fort, wohl aber unter einem Druck von über zwei Atmosphären, wo es sich wie eine gewöhnliche explosive Mischung verhält. Die Aufgabe war, das Zwischengebiet zu untersuchen, doch gelang es nicht, zu bestimmten Regeln zu kommen, ausser dass in weiteren Gefässen die Fortpflanzung leichter erfolgt, als in engen. In einer Stahlröhre von 2·2 cm Durchmesser setzte sich auch bei einer Atmosphäre Überdruck die Explosion nicht fort. *W. O.*

---

155. Thermische Untersuchung des Mono- und Dinatriumacetylürs von C. Matignon (C. r. **124**, 1026—1028. 1897). Mononatriumacetylür gab mit verdünnter Salzsäure 283 *K*, mit Wasser 145 *K*, woraus sich die Bildungswärme der festen Verbindung zu — 292 *K* berechnet. Dies Dinatriumprodukt, C_2Na_2 gab mit Salzsäure 650 *K*, woraus für Wasser 376 *K* folgt, welcher Wert mit dem von Forcrand (**29**, 494) bestimmten übereinkommt. Die Bildungswärme ist — 88 *K*. Die Reaktion des Natriums auf Acetylen $C_2H_2 + Na = C_2HNa + H$ und $C_2H_2 + 2Na = C_2Na_2 + H_2$ bedingt die Wärmetönungen + 289 *K* und + 493 *K*, also für das zweite Natriumatom erheblich weniger. Die Verbindungen sind wenig zersetzlich, werden aber beim Vermischen mit Oxydationsmitteln in hohem Masse explosiv. *W. O.*



156. Über den Einfluss des Mangans auf die durch Laccase bewirkten Oxydationen von G. Bertrand (C. r. 124, 1032—1035. 1897). Durch teilweise Füllung mit Alkohol wurde Laccase in mehrere Anteile von verschiedener Wirksamkeit gespalten, welche einen entsprechend verschiedenen Gehalt an Mangan erkennen liessen. Ferner wurde aus Luzernen ein sehr wenig wirksames Ferment gewonnen, welches auf Zusatz von geringen Mengen Mangan sehr an Wirksamkeit zunahm. Andere Metalle, wie *Fe, Al, Ce, Zn, Cu, Ca, Mg* und *K* zeigten die Wirkung nicht.

Der Verf. macht auf andere Fälle aufmerksam, wo geringe Mengen einfacher Verbindungen für Fermentwirkungen wesentlich sind, so Calcium bei Pektase u. s. w.; er nennt sie Kofermente. *W. O.*

---

157. Über die Silber-Kupferlegierungen von F. Osmond (C. rend. 124, 1094—1097. 1897). Der Verf. erwähnt, dass er schon früher gezeigt habe, dass Stahl ein Gemenge von Eisen und einem Karbid Fe_3C ist, aus welchem sich je nach den Mengenverhältnissen entweder der eine oder der andere Bestandteil zuerst aussondert, bis die eutektische Legierung erreicht ist, die in Blättern erstarrt und gegenwärtig mit dem Namen Perlit bezeichnet wird. Bezüglich der Silber-Kupferlegierungen konstatiert er dieselben einfachen Verhältnisse; die von verschiedenen Autoren angegebene Legierung Ag_3Cu_2 ist das eutektische Gemisch. In der erstarrten Schmelze kann man die zusammengesetzte Beschaffenheit mikroskopisch nur bei starken Vergrösserungen (1:1000) nachweisen: oxydiert man eine polierte Fläche durch vorsichtiges Erhitzen, so sind die beiden Bestandteile leichter zu unterscheiden. *W. O.*

---

158. Untersuchungen über die Färbung des Glases durch direktes Eindringen von Metallen und Metallsalzen von L. Lemal (C. rend. 124, 1097 bis 1099. 1897). Der Verf. hat Zeichnungen auf Glas dadurch erhalten, dass er ein Silbersalz oder metallisches Silber auf die Oberfläche des Glases gebracht und dieses einige Zeit auf 500° bis 550° erhitzt hat; je nach der Zusammensetzung des Glases erhält man Farben von blassgelb bis gelbrot. Auch ein photographisches Silberbild lässt sich so einbrennen. Die Bilder sind dichroitisch, gelb in der Durchsicht, grün bis blau im reflektierten Licht.

In einer Bemerkung dazu erwähnt Gautier, dass von ihm und Hélier ähnliche Erscheinungen beim Erhitzen versilberter Gläser beobachtet worden seien. In der That sind sie schon lange bekannt. Jeder Organiker hat unter anderem die schön roten Flecken gesehen, welche durch die Auflösung des Kupfers in den Verbrennungsröhren bei der organischen Analyse entstehen, und ebenso die gelben Silberflecken. *W. O.*

---

159. Über das Lithiumborat von Le Chatelier (C. rend. 124, 1091—1094. 1897). Aus Lithiumkarbonat und Borsäure erhält man durch Zusammenschmelzen das Borat $LiBO_2$, das sich in Wasser sehr reichlich löst, und Krystalle mit acht Wasser giebt. Die Lösungswärme des krystallisierten Salzes ist $-142\,K$, seine Hydrationswärme $217\,K$. Die Neutralisationswärme bezogen auf B_2O_3 ist $98\,K$ für das erste, $88\,K$ für das zweite Äquivalent Lithion. Die Löslichkeit ist bei niedriger Temperatur sehr gering, steigt schnell, bis bei 47° das Salz in seinem Krystallwasser ohne Rückstand schmilzt. Fügt man wasserfreies Salz zu, oder entzieht

Wasser, so sinkt der Schmelzpunkt, d. h. man kann in der Nähe desselben bei gleicher Temperatur zwei verschiedene gesättigte Lösungen erhalten, von denen die eine mehr, die andere weniger Wasser enthält, als das krystallisierte Salz: ein Fall, den Roozeboom bereits beim Chlorcalcium nachgewiesen hat. Dazwischen liegt ein kritischer Punkt, in welchem die Tangente an der Löslichkeitskurve senkrecht steht und die Zusammensetzung der beiden Phasen identisch wird.

Das Kryohydrat schmilzt bei — 0.6° und enthält 0·6 Proz. wasserfreies Salz. Demgemäss und nach einem besonderen Versuch ist die molekulare Erniedrigung für $LiBO_2$ gleich 50 oder für $Li_2B_2O_4$ gleich 100. *W. O.*

---

160. Die Einwirkung des Lichtes auf Gasgemenge, in denen es Verbindung bewirkt, insbesondere auf Gemenge von Chlor und Wasserstoff von A. Gautier und H. Hélier (C. rend. **124**, 1128—1133. 1897). Reiner Wasserstoff und reines Chlor (aus gefälltem Mangandioxyd mit Salzsäure) wurden in der Dunkelheit über Wasser annähernd zu gleichem Volumen vermischt, in Röhren oder Kolben übergeführt und längere Zeit sowohl trocken wie feucht in völliger Dunkelheit aufbewahrt. Es ergab sich, dass während einer Zeit von 15 Monaten keine messbare Verbindung eingetreten war. Um etwaige sehr kleine Mengen Chlorwasserstoff zu erkennen, wurde der gasförmige Inhalt der Röhren durch etwas Wasser gezogen, das aufgenommene Chlor durch Blattsilber zerstört, welches Chlorwasserstoffsäure unverändert lässt, und die Flüssigkeit mit Zehntelalkali titriert. Es konnte keine Säure entdeckt werden. Weitere Versuche zeigten, dass auch eine zehn Tage dauernde Beleuchtung mit einer Kerze von 0·1 Carcel in 1 und 4 m Entfernung bei reinen und trocknen Gasen nur Spuren von Salzsäure gab. Es konnten somit die Versuche, die zuerst in völliger Dunkelheit ausgeführt worden waren, bei schwacher künstlicher Beleuchtuug fortgesetzt werden. *W. O.*

---

161. Zur Theorie der physiologischen Licht- und Schwerkraftwirkungen von J. Loeb (Archiv f. d. ges. Physiologie **66**, 439—466. 1897). Wenn auch der wesentliche Inhalt dieser Abhandlung dem Kreise der Zeitschr. fern liegt, so mag doch immerhin auf die Betrachtungen des Verf. über das Zustandekommen orientierter Bewegungen durch orientierte Reize, wie Schwere, elektrischer Strom, Licht, chemische Verschiedenheit u. s. w. hingewiesen werden. Sie werden alle auf die Thatsache des symmetrischen Baues der Organismen zurückgeführt. Wird in einem Energiefelde mit räumlichen Verschiedenheiten ein Organismus, der irgend eine Ortsbewegung ausführt, durch die vorhandene Energie beeinflusst, so wird bei unsymmetrischer Stellung dieses Organismus zu den Niveaulinien des Feldes eine unsymmetrische Beeinflussung der Ortsbewegung eintreten müssen, welche notwendig dahin wirkt, dass der Organismus eine mehr symmetrische Stellung einnimmt, und dies setzt sich so lange fort, bis die symmetrische Stellung erreicht ist. Je nachdem in solchem Falle die Bewegung im Sinne der steigenden oder fallenden Kraftlinien erfolgt, spricht man von einem Aufsuchen oder Fliehen des betreffenden Agens durch den Organismus. *W. O.*

---

162. Über die Verflüssigung des Fluors von H. Moissan und J. Dewar (C. rend. **124**, 1022—1205. 1897). Mit Hilfe flüssigen Sauerstoffs, der im leeren

Raume siedete, konnte Fluor unter gewöhnlichem Drucke verflüssigt werden. Es entstand eine hellgelbe Flüssigkeit, die sehr beweglich war und bei dieser Temperatur Glas nicht angriff. Auch Silicium, Kohle, Schwefel, Phosphor und Eisen sind ohne Einwirkung, wenn sie vorher abgekühlt waren. Mit Benzol und Terpentinöl entsteht indessen eine heftige Reaktion etwas über — 180°. Beim Einleiten von Fluor in flüssigen Sauerstoff scheidet sich ein fester, flockiger Körper von weisser Farbe aus, der abfiltriert und etwas erwärmt, explodiert.

Ausser der Angabe, dass Fluor unter Atmosphärendruck bei etwa — 185° siedet, finden sich keine Daten über die physikalischen Eigenschaften der Flüssigeit. *W. O.*

---

163. Über ein Mittel, eine gute kryoskopische Methode zu erkennen von Ponsot (C. rend. **124**, 1227—1230. 1897). Das Mittel besteht darin, die Bedingungen des Versuches so einzurichten, dass die theoretische aus der Überkaltung und dem Wasserwert des Apparates unter der Voraussetzung, dass kein Wärmeverkehr stattfindet, zu berechnende Eisausscheidung mit der thatsächlich eintretenden so nahe wie möglich zusammenfällt. Die Art, wie diese Methode rechnerisch und experimentell zu handhaben ist, muss im Original nachgesehen werden. *W. O.*

---

164. Über die Silber-Kupferlegierungen von F. Osmond (Compt. rend. **124**, 1234—1237. 1897). Während man in Legierungen mit grösseren Anteilen des einen oder anderen Bestandteils immer diese unterscheiden kann, geht dies nicht mehr an, wenn man nur kleine Mengen zusetzt. So konnte in Silber oder Kupfer, denen weniger als ein Prozent des andern Metalls zugesetzt war, auf dem Schliff der Zusatz nicht erkannt werden, und erst bei grösseren Mengen fanden sich anders gefärbte Anteile, die indessen geringer waren, als sie nach dem thatsächlichen Gehalt sein sollten. Hieraus und aus anderen Erscheinungen schliesst der Verf., dass beide Metalle sich bis zu etwa ein Prozent in dem anderen unter Bildung einer festen Lösung auflösen können, so dass beim Erkalten keine Abscheidung erfolgt.

(Sollte dies stattfinden, so dürften die Metalle keine normalen Erniedrigungen des Schmelzpunktes zeigen.) *W. O.*

---

165. Über das Atomgewicht des Cers von Wyrubow und A. Verneuil (C. rend. **124**, 1300—1303. 1897). Das Verfahren besteht in der Wasserbestimmung im krystallisierten Ceriumsulfat, und in dem Austreiben der Schwefelsäure bei Rotglut, wobei Ce_3O_4 nachbleibt. Berechnet man daraus die Äquivalentgewichte 1. nach dem Wassergehalt, 2. nach dem Verhältnis des wasserhaltigen Salzes zum Ceroxyduloxyd, 3. nach dem Verhältnis des wasserfreien Salzes zum Oxyduloxyd, so erhält man die Mittelwerte 92·70, 92·83 und 92·87. Die grössten Abweichungen sind 0·36, 0·62, 0·74. Sie sind wohl zu gross, als dass man die Analysen als Atomgewichtsbestimmungen auffassen dürfte. Einzelheiten sind nicht mitgeteilt.

W. O.

---

166. Wirkung des Lichtes auf die Gemische von Chlor und Wasserstoff von A. Gautier und H. Hélier (C. rend. **124**, 1267—1273. 1897). Zunächst wurde festgestellt, dass trocknes Chlorknallgas sehr viel langsamer im Licht sich

verbindet, als feuchtes (was bereits bekannt ist). Ferner ergab sich, dass bei fortdauernder Belichtung zuerst eine Beschleunigung der Verbindung erfolgt; die Geschwindigkeit erreicht ein Maximum und nimmt dann sehr stark ab. Ein Überschuss von Chlor wirkt beschleunigend, einer von Wasserstoff ebenso. Bei sehr langer Belichtung wird die Verbindung vollständig. Diese Versuche sind mit trocknen Gasen angestellt worden.

Hierzu macht Berthelot (S. 1273—1276) einige Bemerkungen, in welchen er auf den Einfluss der Gefässoberflächen hinweist, indem er den von ihnen ausgehenden „Anziehungen" sowie dort gebildeten hypothetischen Hydraten und Oxyden einen theoretisch schwerlich begründeten Einfluss auf den erreichten Gleichgewichtszustand zuweist. Alles, was durch die Mitwirkung der Oberflächen geändert wird, ist, soviel wir bisher wissen, die Geschwindigkeit der Reaktion.

Gautier antwortet (1276—1278), indem er darauf hinweist, dass die von Berthelot vorgeschlagene Erklärung im Widerspruch mit verschiedenen von ihm beobachteten Thatsachen steht. Im übrigen habe er nicht beansprucht, den „Mechanismus" der Verbindung der Gase bereits jetzt aufzuklären; er halte die Aufgabe für sehr verwickelt, und stelle ihre Lösung der Zukunft anheim.

W. O.

---

167. Über die Wärmeentwicklung bei der Aufnahme des Broms durch einige ungesättigte Stoffe von W. Luginin und J. Kablukow (C. rend. **124**, 1303—1306. 1897). Die beobachteten Zahlen sind:

Diallyl	2 × 281 *K*
Allylchlorür	268 „
Allylbromür	267 „
Allylalkohol	277 „
Allyläther	270 „
Allylacetat	281 „
Zimmtalkohol	223 „
Crotonaldehyd	193 „
Mesityloxyd	202 „.

Demnach ist die Additionswärme des Broms bei den verschiedenen Allylverbindungen sehr nahe gleich; in den anderen Fällen ist sie viel geringer.

W. O.

---

168. Über die Dynamik der homogenen chemischen Reaktionen, welche unter Entwicklung oder Aufnahme von Wärme erfolgen von M. Petrowitsch (C. rend. **124**, 1344—1346. 1897). Der Verf. behandelt die Aufgabe, wie sich die Temperatur eines reagierenden Gemisches ändert, wenn darin eine Reaktion stattfindet. Dazu entwickelt er zunächst die Wärmemenge als Funktion der Reaktion, woraus sich unter Voraussetzung der erforderlichen Grössen die entsprechende Temperaturänderung ergiebt, und setzt dann für die Reaktionsgeschwindigkeit die bekannte Gleichung an, wobei er auf die Änderung der Geschwindigkeit mit der Temperatur gemäss der angenäherten Gleichung von van't Hoff Rücksicht nimmt.

W. O.

---

169. Über ein Oxydations- und Chlorierungsverfahren von Villiers (C. rend. 124, 1349—1351. 1897). Erhitzt man mässig verdünnte Salz- und Salpeter-

säure mit Oxalsäure, so erfolgt keine Oxydation, sofort aber, wenn man geringe Mengen eines Mangansalzes zufügt, wobei sich glatt Kohlensäure und Stickstoff entwickelt. Ähnlich werden andere organische Stoffe, wie Zucker oxydiert. Aromatische Verbindungen werden durch die katalytische Wirkung des Mangans von der gleichen Mischung chloriert, selbst in der Kälte; wenn man das Säuregemisch mit Benzol oder Toluol überschichtet und stehen lässt, so sinkt dies nach einigen Tagen zu Boden und enthält eine bedeutende Menge gechlorter Produkte.

W. O.

---

170. Über die oxydierende Wirkung der Mangansalze und die chemische Konstitution der Oxydasen von G. Bertrand (C. rend. **124**, 1355—1358. 1897). Veranlasst durch die Entdeckung der wesentlichen Wirkung der Mangansalze in den Oxydationsfermenten hat der Verfasser versucht, ob auch ohne die Gegenwart des organischen Fermentes Mangansalze die Oxydation durch freien Sauerstoff beschleunigen, und gefunden, dass dies thatsächlich eintritt. Wird Hydrochinon, Pyrogallol, *p*-Amidophenol, Guajakharz und ähnliche Stoffe mit einem Mangansalz in verdünnter wässriger Lösung mit Sauerstoff geschüttelt, so erfolgt schnell Absorption. Die Wirkung hängt sehr von der Säure des Mangansalzes ab; so wurden mit Hydrochinon folgende Werte in 24 Stunden gefunden:

Nitrat	1·5 ccm
Sulfat	1·6
Chlorid	1·8
Formiat	7·4
Benzoat	15·3
Acetat	15·7
Salicylat	16·3
Lactat	17·6
Gluconat	21·6
Succinat	22·1

Zur „Erklärung" dieser Erscheinungen nimmt der Verf. die üblichen Oxydationen und Reduktionen des Mangansalzes an, von dem er das hydrolytisch abgespaltene Hydroxyd als wirksam betrachtet. Auch hat er sich überzeugt, dass die Lösungen der organischen Mangansalze an der Luft auf die Dauer Mangandioxyd fallen lassen. (Doch verhält sich auch Mangannitrat so, das doch eine sehr geringe Oxydationswirkung hat. Ref.)

Entsprechend diesen Beobachtungen fasst der Verf. die Oxydasen als Mangansalze schwacher organischer Säuren von komplizierter Zusammensetzung auf.

W. O.

---

171. Über die „casse" des Weins; neue Erklärung auf Grund der Rolle des Eisens von H. Lagatu (C. rend. **124**, 1461—1462. 1897). Man kann eine künstliche „casse" des Rotweins, d. h. eine freiwillige Entfärbung unter Sauerstoffaufnahme aus der Luft hervorrufen, wenn man eine geringe Menge eines Ferrosalzes (nicht mehr, als in dem Wein natürlich vorkommt) zu einem guten Wein hinzusetzt. Auch bei dieser künstlichen casse wirkt schweflige Säure als ein vollkommenes Gegenmittel. Dies ist wieder eine in hohem Grade interessante katalytische Erscheinung.

W. O.

---

172. Anwendung der Photographie auf die Messung der Brechungskoëffizienten von A. und L. Lumière (C. rend. **124**, 1438—1440. 1897). Auf eine mit einer möglichst dünnen lichtempfindlichen Schicht überzogenen planparallelen Glasplatte von genau bekannter Dicke und Brechung lässt man durch eine sehr kleine Öffnung aus einem Spektrum das Licht fallen, dessen Brechungskoëffizienten in einer bestimmten Flüssigkeit man messen will, wobei man Sorge tragen muss, dass die lichtempfindliche Schicht für diese Strahlen sensibiliert ist. Die Flüssigkeit wird auf die andere Seite der Glasplatte gebracht, und zur Vermeidung störender Nebenreflexe wird noch ein Stück schwarzer Sammet, der mit derselben Flüssigkeit getränkt ist, dahintergelegt. Dann belichtet und entwickelt man, und findet um den belichteten Punkt einen Hof oder Halo, dessen Durchmesser mit dem gesuchten Brechungskoëffizienten x durch die Gleichung verbunden ist

$$x = \frac{Rn}{\sqrt{4e_2 + R_2}}.$$

Hier ist n der Brechungskoëffizient des Glases, e dessen Dicke, R der Halbmesser des Hofs. Die Erscheinung entsteht dadurch, dass erst vom Winkel der totalen Reflexion zwischen Glas und Flüssigkeit ab die durch das Glas getretenen Strahlen zurückreflektiert werden.

Die Messungen ergeben den Brechungskoëffizienten auf drei oder vier Stellen genau. Mit weniger Zeit und Mühe erhält man ihn nach den gewöhnlichen Methoden auf fünf bis sechs Stellen. *W. O.*

---

173. Über einen neuen Kondensator von grosser Kapazität und einen elektrolytischen Stromrichter von Ch. Pollack (C. rend. **124**, 1443—1444. 1897). In einer alkalischen Lösung lässt sich Aluminium so formieren, dass es nicht nur wie in saurer, einen anodischen Strom von etwa 20 Volt nicht durchlässt, sondern bis 140 Volt zurückhält. Es bildet sich auf dem Aluminium eine isolierende Schicht von krystallinischem Oxyd, welche sehr dünn ist, und daher dem so erhaltenen Kondensator eine grosse Kapazität giebt.

Stellt man einen Kondensator aus einer Aluminiumplatte und einer anderen in einen Wechselstrom, so lässt der Apparat nur eine Phase durch. Verbindet man vier solche Apparate wie die Ventile einer doppelt wirkenden Pumpe, so erhält man Gleichrichtung des Wechselstromes (vgl. Grätz, Ref. 149). *W. O.*

---

174. Bemerkungen über die Molekularvolume verschiedener Kohlehydrate bei 0° von Pionchon (C. rend. **124**, 1523—1525. 1897). Joule und Playfair haben bemerkt, dass bei einigen Kohlehydraten das Molekularvolum gleich dem Volum des darin enthaltenen Wasserstoffs und Sauerstoffs als Eis gerechnet ist. Der Verf. hat in dem Verfolg dieser Bemerkung einige weitere Kohlehydrate untersucht und die Beziehung einigermassen bestätigt gefunden; indessen sind Abweichungen bis fast zwei Prozent vorhanden. Auch der Versuch, das Molekularvolum als die Summe der Atomvolume darzustellen, gelingt nur, wenn man dem Sauerstoff vier verschiedene Atomvolume zuschreibt, je nachdem er einer Säure, einem Alkohol, einem Aldehyd oder dem Hydratwasser angehört. *W. O.*

---

175. Beziehung zwischen der Polymerisation der Flüssigkeiten und ihrer dissociierenden Wirkung auf Elektrolyte von P. Dutoit und E. Aston (C. rend. **125**, 240—243. 1897). Von der Thatsache ausgehend, dass die bisher bekannten Lösungsmittel, welche gut leitende Lösungen geben, nach den Beobachtungen von Ramsay und Shields polymerisiert sind, haben die Verf. eine Reihe anderer komplexer Flüssigkeiten auf die gleiche Fähigkeit untersucht, und die Beziehung allgemein bestätigt gefunden. So gaben Lösungen in Propionitril bei 20°:

Rhodanammonium	$v =$	126·7	253·4	506·8			
	$\mu =$	41·03	55·99	66·72			
Quecksilberchlorid	$v =$	8	16	32	64	128	
	$\mu =$	1·05	1·86	3·40	6·67	11·3	
Silbernitrat	$v =$	8	16	32	64	128	256
	$\mu =$	14·21	18·8	23·8	29·0	34·4	38·9
Bromnatrium	$v =$	2048					
	$\mu =$	62·4					
Lithiumsalicylat	$v =$	16	32	64	128		
	$\mu =$	4·50	5·39	6·23	6·41		
Kadmiumjodid	$v =$	64	128	256	512		
	$\mu =$	15·9	17·0	19·1	19·2		
Kadmiumbromid	$v =$	384					
	$\mu =$	16·2					

Lösungen in Aceton gaben:

Kadmiumjodid	$v =$	4	8	16	32	64	128	256
	$\mu =$	10·4	11·7	11·4	11·5	11·6	11·9	12·0
Natriumsalicylat	$v =$	64	128	256	512	1024		
	$\mu =$	9·6	13·2	17·3	25·5	32·5		

Lösungen in Methyläthylketon:

Quecksilberchlorid	$v =$	16	32	
	$\mu =$	0·44	0·71	
Rhodanammonium	$v =$	31·8	63·5	94·8
	$\mu =$	13·8	17·4	19·7
Natriumsalicylat	$v =$	192	384	
	$\mu =$	6·2	8·1	
Kadmiumjodid	$v =$	64	128	
	$\mu =$	5·58	5·48?	

Lösungen in Methylpropylketon:

Rhodanammonium	$v =$	190	380	760
	$\mu =$	9·21	10·9	13·6
Jodkadmium	$v =$	64	128	
	$\mu =$	2·13	1·55	
Natriumsalicylat	$v =$	192		
	$\mu =$	2·66		

In Nitroäthan wurden nur qualitative Versuche gemacht, die auch gute Leitfähigkeit anzeigten. Eine Anzahl nichtpolymerisierter Flüssigkeiten, wie die von Kablukow untersuchten Kohlenwasserstoffe, ferner Chlorbenzol, Jod- und Bromäthyl, Amylacetat ergaben mit verschiedenen Elektrolyten keine Leitfähigkeit. Die Beziehung scheint also allgemein zu sein. Sie steht in einigem Gegensatz mit der von anderer Seite behaupteten Notwendigkeit des Sauerstoffs oder Hydroxyls für die dissociierende Kraft. *W. O.*

---

176. Über die Rolle des Mangans bei gewissen Oxydationen von A. Livache (C. rend. **124,** 1250—1251. 1897). Der Verf. weist auf die oxydationsbeschleunigende Wirkung des Mangans bei der Herstellung der trocknenden Öle hin, und nimmt für sich die „Erklärung" durch abwechselnde Oxydationen und Reduktionen in Anspruch. Thatsächlich ist eine solche Auffassung etwa vor hundert Jahren zum ersten Male von Clement und Desormes aufgestellt worden, um die katalytische Wirkung der Stickstoffoxyde bei der Schwefelsäurefabrikation zu „erklären". *W. O.*

---

177. Trioxymethylen und Paraformaldehyd von Delépine (C. rend. **124,** 1525—1528. 1897). Trioxymethylen giebt bei der Verbrennung $n.1229\,K$, wenn $n CH_2O$ die Formel der Verbindung ist. Die Bildungswärme ist demnach $n.404\,K$. Die Zahl ist von der des flüssigen Formaldehyds wenig verschieden. Auch Paraformaldehyd, welches von der Zusammensetzung $8CH_2O + H_2O$ erhalten wurde, gab auf CH_2O die naheliegende Zahl $1208\,K$ und die Bildungswärme $n.425\,K$. Die Umwandlung des Paraformaldehyds in gelöstem Aldehyd würde $-21\,K$ ergeben. Der unmittelbare Versuch mit Hilfe von Kali (in Wasser löst sich der Stoff zu langsam) ergab $-24.5\,K$. *W. O.*

---

178. Hydrobenzamid, Amarin und Lophin von M. Delépine (C. rend. **125,** 178—181. 1897). Die Verbrennungswärmen der drei Stoffe sind:

	konst. Volum	konst. Druck
Hydrobenzamid	26661 *K*	26681 *K*
Amarin	26513	26534
Lophin	25859	25876

W. O.

---

179. Daltons Gesetz in Lösungen (Molekularerniedrigung von Mischungen zweier Nichtelektrolyte) von M. Wildermann (Journ. Chem. Soc. 743—756. 1897). Das schon von Blagden ausgesprochene Gesetz, dass bei Gemengen zweier gelöster Stoffe die Gefrierpunktserniedrigung gleich der Summe der beiden Einzelerniedrigungen ist, wird durch sehr sorgfältig ausgeführte Versuche an einigen Nichtelektrolyten mit aller Schärfe bestätigt. *W. O.*

---

180. Experimentelle Bestätigung der van't Hoffschen Konstanten in sehr verdünnten Lösungen von M. Wildermann (Journ. Chem. Soc. 796—805. 1897). Es wurden in sehr verdünnten Lösungen mit Centi- und Milligradthermometern die Gefrierpunktserniedrigungen von folgenden Stoffen untersucht: Rohr-

zucker, Alkohol, Harnstoff, Aceton, Anilin, Phenol, Dextrose, Resorcin, Maltose, Milchzucker. Die Konvergenztemperatur wurde sowohl über wie unter der Gefriertemperatur gehalten. Der theoretische Wert von 1·87 für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung wurde überall gefunden; die einzelnen Abweichungen sind gering. *W. O.*

---

181. **Die Molekularrefraktion gelöster Stoffe und Säuren** von J. H. Gladstone und W. Hibbert (Journ. Chem. Soc. 822—833. 1897). Die Abhandlung beschäftigt sich zunächst mit dem Vergleich der Molekularrefraktion von Salzen im gelösten und im krystallisierten Zustande, wobei für den letzteren die nach Dufets Vorgange gebildeten Mittelwerte der zwei, bezw. drei Brechungskoëffizienten bei doppelbrechenden Stoffen benutzt werden. Die an etwa 20 Stoffen gewonnenen Zahlen ergeben, dass beide Werte sehr nahe gleich sind; die Unterschiede sind oft nicht grösser, als ein Prozent. Sie haben sowohl positives, wie negatives Zeichen; bei Sulfaten sind sie besonders klein. Da viele von den Salzen krystallwasserhaltig sind, so sehen die Verf. darin eine Bestätigung ihres früheren Schlusses, dass Krystallwasser die Refraktion des flüssigen hat. (Der Ref. möchte darauf hinweisen, dass in einigen wohl untersuchten Fällen, wie z. B. Chlornatrium, bedeutende Verschiedenheiten der Refraktion im festen und flüssigen Zustande beobachtet worden sind. Wahrscheinlich sind bei hydratischen Salzen die Unterschiede weit kleiner, als bei wasserfrei krystallisierenden, da auch in Bezug auf andere Eigenschaften, z. B. Farbe, die krystallwasserhaltigen Salze sich den Lösungen nahe anschliessen.)

Ein anderer Teil der Arbeit bezieht sich auf den Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf das Refraktionsäquivalent. Ein solcher findet statt: so sinkt das des Chlorwasserstoffs in konzentrierter Lösung von 14·14 beim Wasser bis 10·36 in Amyläther. Dazwischen ordnen sich die anderen Lösungsmittel in der Reihenfolge: Methyl- Äthyl-, Amyl-, Caprylalkohol, Äthyl- und Amyläther. Bei Neutralsalzen sind die Unterschiede viel kleiner und von verschiedenem Zeichen. Salzsäure hat auch bei verschiedenem Gehalt in Wasser veränderliche Refraktion, indem sie mit steigender Verdünnung zunimmt. Der bei den Äthern beobachtete kleine Wert fällt nahezu zusammen mit dem für wasserfreien flüssigen Chlorwasserstoff beobachteten. Ähnlich wie Chlorwasserstoff verhält sich Salpetersäure und in Nitrobenzol gelöst; letztere zeigt fast keine Abhängigkeit von der Konzentration, erstere eine sehr bedeutende.

Diese Beobachtungen bringen die Verf. zu der Überzeugung, dass in den Fällen wässriger und anderer Lösung irgend welche verschiedenartigen Umstände wirksam sind; sie sagen aber noch nicht, welche. *W. O.*

---

182. **Untersuchungen über die molekularen Konzentrationsverhältnisse des Blutserums** von St. Bungarszky und F. Tangl (Centralbl. f. Physiol. 9, 5. 1897). Für eine Anzahl Serumproben verschiedener Tiere wurde die Gefrierpunktserniedrigung, die spezifische Leitfähigkeit und der Kochsalzgehalt der Asche bestimmt. Aus der Leitfähigkeit ergab sich unter der Annahme, dass durch den Eiweissgehalt des Serums eine Verminderung um 11·4 Prozent (nach Sjöqvist) eingetreten ist, und dass die Leitfähigkeit der ausser dem Kochsalz vorhandenen Salze von der dieses Salzes nicht erheblich verschieden ist, der molekulare Gehalt

der im Serum vorhandenen leitenden oder „anorganischen" Stoffe, während die Gefrierpunktserniedrigung die Gesamtmenge der gelösten Molekeln angiebt. Beim Vergleich beider Zahlen fand sich, dass die anorganischen Molekeln rund 80 % der gesamten betrugen mit geringen Schwankungen zwischen 74·6 und 82·2. Ebenso ist der Gesamtgehalt an gelösten anorganischen und organischen Stoffen ziemlich konstant, ersterer rund 0·24, letzterer 0·06 bis 0·07 Mol. im Liter. *W. O.*

---

183. Eine Methode zur Bestimmung des relativen Volums der Blutkörperchen und des Plasmas von St. Bungarszky und F. Tangl (Centralbl. f. Physiologie **9**, 4. 1897). Blutkörperchenhaltiges Blut hat eine viel geringere Leitfähigkeit, als das Plasma, so dass die Verf. den Versuch machten, aus dem Betrage der Leitfähigkeit das Volum zu bestimmen, das die Körperchen einnehmen. Messungen an centrifugierter Körperchenmasse zeigten, dass diese sehr wenig leiteten, etwa 30mal weniger als das Blut, während wieder das reine Plasma doppelt so gut leitete, wie Blut. Entsprechende Messungen ergeben, dass die Leitfähigkeit nicht einfach dem Körperchengehalt proportional abnahm, sondern nach einer Formel $P = 92\,r + 13$, wo P das Plasmavolum in Prozenten und r das Verhältnis der Leitfähigkeit des Blutes zu der des Plasmas bedeutet. Nach dieser Methode ausgeführte Bestimmungen ergaben zum Teil eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen durch Sedimentierung oder Centrifugierung. *W. O.*

---

184. Über Strahlung, Temperatur und spezifische Wärme von C. Puschl (Jahresber. des Obergymnasiums der Benediktiner zu Seitenstetten, Linz 25. 1897). Seine an anderer Stelle (**21**, 163) bereits skizzierte Theorie wendet der Verf. auf die Verhältnisse der spezifischen Wärme der Elemente und chemischen Verbindungen an. *W. O.*

---

185. Doppellinien und dreifache Linien im Spektrum, die durch äussere magnetische Kraft hervorgebracht werden von P. Zeeman (Phil. Mag. **44**, 55—60). Die Theorie von Lorentz ergiebt, dass der Einfluss des magnetischen Feldes auf die Spektrallinien (**23**, 383) bei sehr starkem Felde zu einer Doppellinie führen muss, wenn das Licht parallel zu den Kraftlinien ausgesendet wird, und in eine dreifache bei senkrechter Aussendung. Dies rührt daher, dass zwei senkrecht zu einander polarisierte Komponenten erzeugt werden, die sich teilweise übereinander lagern, und im ersten Falle die beiden Komponenten auseinandergelegt werden, während im zweiten die eine in die Breite gezogen, die andere verengt wird. Dadurch entsteht in einem Falle ein Duplet, im anderen ein Triplet. Es gelang mit einer blauen Kadmiumlinie das Experiment auszuführen, während für Natriumlicht das Feld nicht stark genug war. Das Ergebnis spricht sehr zu Gunsten der Theorie von Lorentz. *W. O.*

---

186. Das Gesetz der korrespondierenden Zustände und die charakteristische Gleichung der Flüssigkeiten von C. Raveau (Journ. de Physique (3) **6**, 432 bis 439. 1897). Das Verfahren von Amagat, sich durch Reduktion der empirischen Isothermen aufeinander durch die Anwendung passender Faktoren eine Anschauung davon zu verschaffen, ob das „Gesetz" der korrespondierenden Zustände

sich, abgesehen von der besonderen Form der Zustandsgleichung, bestätigen lässt (23, 177), wird dadurch sehr vereinfacht, dass man statt der Koordinaten p und v deren Logarithmen anwendet; die beiden konstanten Faktoren gehen dann in zwei konstante Addenden zu den Logarithmen über, und man kann beide Diagramme durch blosse Verschiebung übereinander bringen. Der Verf. hat für Kohlensäure und Äthylen ein gutes Übereinanderfallen gefunden, so dass für diese beiden Gase das fragliche Gesetz gilt; als er aber die bekannte einfache Formel von van der Waals dazu konstruierte, ergab sich ein weites Auseinandergehen der theoretischen und empirischen Kurven. Auch die genauere Prüfung der Formel von Clausius ergiebt, dass sie die Thatsachen nicht vollständig darstellen kann, und der Verf. erörtert, in welcher Richtung man zur Förderung der Frage vorwärts zu gehen hätte. *W. O.*

---

187. Kritische Lösungstemperaturen in offenen Röhren; Anwendung auf die Analyse der Butter. — Die Analyse der Butter durch die Bestimmung der kritischen Lösungstemperaturen von L. Crismer (Bull. Assoc. Belge des Chimistes 1896, 7 S. und 1897, 31 S.). Es ist bereits angegeben worden, wie der Verf. die kritische Lösungstemperatur eines Fettes in Alkohol zu seiner Charakteristik zu benutzen vorgeschlagen hat (18, 678). Die vorliegenden Mitteilungen enthalten weitere Einzelheiten bezüglich der praktischen Anwendung auf die Butteranalyse. Wendet man einen ziemlich wasserfreien Alkohol an, so liegt für Butter die kritische Lösungstemperatur so weit unter dem Siedepunkte des Alkohols (bei 48° für absoluten), dass man den Versuch in einem locker verstopften Proberöhrchen ausführen kann. Sehr bemerkenswert ist, dass beim Eintreten der Trübung in der während des langsamen Abkühlens über den kritischen Punkt erhitzt gewesenen Flüssigkeit keine Verzögerungserscheinungen auftreten; in der That lehrt die Theorie (vergl. die inzwischen erschienene zweite Lieferung der „Verwandtschaftslehre" des Ref.), dass beim kritischen Punkt Überkaltung nicht möglich ist.

Auf die praktischen Einzelheiten bezüglich der Butteranalyse ist hier nicht einzugehen. Dagegen darf eine Bemerkung über die Herstellung der Windmühle in dem vielfach benutzten Thermostaten des Ref. angeführt werden. „Man findet den Apparat im Handel, sehr elegant mit einer Mühle konstruiert, deren Flügel aus Glimmer oder Aluminium hergestellt sind. Um eine sehr leichte, empfindliche und elegante Mühle zu konstruieren, genügt es (ich verdanke diese gute Idee meinem Kollegen Gody), an einem grossen Kork eine Anzahl japanischer Fächer für einen Sou, wie man sie in den Bazars findet, zu befestigen. Ein so aufgebauter Apparat macht einen sehr dekorativen Eindruck."

Der Ref. kann diese Angaben, sowohl was die Brauchbarkeit der Mühle, wie ihren dekorativen Eindruck anlangt, bestätigen. *W. O.*

---

188. Die Prinzipien der Physik und der Kreis ihrer Anwendung von E. Riecke (Festrede, Diederichsche Buchdruckerei, 40 S. 1897. Göttingen). Der Verf. giebt in geschichtlich-kritischer Darstellung ein Bild von der Entwicklung der physikalischen Begriffe, und untersucht sie auf ihren Inhalt und ihre Bedeutung. Auf Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden, doch soll nicht versäumt werden, auf die sachgemässe und umsichtige Erörterung der in letzter



Zeit viel behandelten Angelegenheit hinzuweisen, wenn auch der Ref. mit der vermittelnden Stellung, die der Verf. einzunehmen bemüht ist, nicht überall einverstanden sein kann. *W. O.*

---

189. Über den Durchgang heisser Gase durch Platin von W. W. Randall (Amer. Chem. Journ. 19, 682—691. 1897). Eine einseitig geschlossene Platinröhre war mit einer Quecksilberpumpe und einigen Plückerröhren verbunden und wurde nach vollständigem Auspumpen in einer Umgebung von reinem Wasserstoff bis zur hellen Rotglut erhitzt. Wasserstoff diffundierte ziemlich langsam hinein; die spektroskopische Untersuchung liess kein anderes Gas erkennen. Sauerstoff und Stickstoff, die an die Röhre gebracht wurden, gingen nicht durch, ebensowenig konnte eine Spur von kohlenstoffhaltigem Gase entdeckt werden, als die Röhre in einem Gemische von Sumpfgas und Wasserstoff erhitzt wurde. Demnach kann nur Wasserstoff in messbarem Betrage durch hellglühendes Platin gehen. *W. O.*

---

190. Zusammenhang zwischen den krystallographischen Eigenschaften der isomorphen Salze und dem Atomgewicht der darin enthaltenen Metalle. Eine vergleichende krystallographische Untersuchung der normalen Selenate des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums von A. E. Tutton (Journ. Chem. Soc. 846—920. 1897). Die Arbeit schliesst sich in ihrer Anlage und Ausführung eng an die entsprechenden Untersuchungen desselben Verfassers über die einfachen und doppelten Sulfate (21, 509) an. Sie enthält Messungen der krystallographischen und optischen Konstanten, sowie der Dichten. Die allgemeinen Ergebnisse sind von ganz ähnlicher Beschaffenheit, wie die früheren; auch in diesem Falle ändern sich die verschiedenen Konstanten der Salze regelmässig im Sinne der Atomgewichte. Wegen der vielen interessanten Einzelheiten muss auf die Abhandlung verwiesen werden. *W. O.*

---

191. Eine Beziehung zwischen dem elektrischen, chemischen und geometrischen Verhalten der Krystalle von J. Beckenkamp (Wied. Ann. 61, 597—603. 1897). Aragonit und Baryt erscheinen holoëdrisch krystallisiert, zeigen aber Pyroelektrizität und zerfallen bezüglich ihrer Ladungen in acht symmetrisch zu einander orientierte Teile. Werden die Krystalle angeätzt, so zeigen die neben den normalen Ätzfiguren „anomale", welche ebenso orientiert sind, wie die pyroelektrischen Ladungen. Und zwar haben diese anomalen Ätzfiguren beim Baryt entgegengesetzte Lage, je nachdem sie mit Schwefelsäure oder mit Kaliumkarbonat hervorgebracht sind. Endlich zeigen die Abweichungen der Flächen von der idealen Form eine ähnliche Verteilung.

Der Verf. führt daher alle diese Erscheinungen auf den Aufbau der Krystalle aus polar elektrisch geladenen Teilchen zurück. Wegen der Einzelheiten muss auf die Abhandlung verwiesen werden (vgl. auch 22, 656). *W. O.*

---

192. Die optischen Anomalien der Mischkrystalle von chlor- und bromsaurem Natron von R. Brauns (Ber. Oberhess. Ges. 32, 10 S. 1897). Eine eingehende Untersuchung der optischen Anomalien der genannten Mischkrystalle reine Krystalle zeigen niemals optische Anomalien) führt zu folgender Zusammen-

fassung: Die regulären Mischkrystalle von chlor- und bromsaurem Natron sind optisch zweiachsig. Auf jeder Würfelfläche eines ringsum ausgebildeten Krystalls treten normal zur Fläche vier optische Achsen aus. Der innere optische Achsenwinkel beträgt 90 Grad. Die eine Mittellinie der optischen Achsen ist immer senkrecht zu der Rhombendodekaëderfläche, zu der die beiden optischen Achsen symmetrisch geneigt sind, und beide Halbierungslinien eines optischen Achsenwinkels fallen in die Würfelfläche, die zu jenen beiden anderen, auf denen diese optischen Achsen austreten, senkrecht ist. In die Richtung der Diagonalen dieser Würfelflächen fallen demnach die Schwingungsrichtungen. Das Licht, das in den Krystallen der reinen Substanz zirkularpolarisiert ist, ist in den doppelbrechenden und optisch zweiachsigen Krystallen elliptisch polarisiert.

Diese optischen Eigenschaften stimmen völlig mit denen überein, welche Pockels (Preisschr. Göttingen 1894) für den Fall abgeleitet hat, dass ein Krystall von den Eigenschaften des Natriumchlorats durch dielektrische Polarisation senkrecht zu den Würfelflächen optisch zweiachsig gemacht wird, und zwar verhalten sich rund ausgebildete Krystalle so, als wenn jedes Würfelflächenpaar eine solche Polarisation enthielte. Krystalle, die mit einer Fläche aufgelegen hatten, zeigen an der unausgebildeten Auflagefläche auch die optische Wirkung nicht. *W. O.*

---

193. Untersuchungen über die Flüchtigkeit der Kohlenstoffverbindungen von L. Henry (Rec. Pays-Bas **16**, 218—225. 1897). Das vom Verf. wiederholt ausgesprochene Gesetz, nach welchem die Anhäufung negativer Atome in derselben Molekel den Siedepunkt herabsetzt, wird an den entsprechenden Zahlen verschiedener Fluorverbindungen nachgewiesen. Während Fluorbenzol und Fluortoluol etwas höhere Siedepunkte haben, als die Kohlenwasserstoffe, findet beim Eintritt von Fluor in halogen- und sauerstoffhaltigen Verbindungen eine unter Umständen sehr bedeutende Erniedrigung des Siedepunktes statt. Dies tritt sogar unter Umständen ein, unter denen Chlor eine Erhöhung des Siedepunktes bewirkt. Auch macht der Verf. auf die sehr niedrig liegenden Siedepunkte vieler anorganischer Fluorverbindungen aufmerksam. *W. O.*

---

194. Über die Kapillarerhebung zwischen zwei cylindrischen Röhren von J. Verschaffelt (Comm. Lab. Phys. Leiden **32**, 10 S. 1896). Für die Berechnung der Steighöhe zwischen zwei in einander gesteckten konaxialen Röhren hat Hagen die Annahme gemacht, dass die Durchschnittskurve in der Radialebene in dem Falle, dass man sie nicht mehr als Kreis betrachten darf, als eine Ellipse aufgefasst werden kann. Der Verf. ist durch einen praktischen Fall dazu gebracht worden, die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen. Er hat dies ausgeführt, indem er für dasselbe innere Rohr verschieden weite äussere Rohre verwendete, unter der gemachten Voraussetzung die Korrektur der Steighöhe berechnete und nachsah, ob die Unterschiede der berechneten Korrekturen für die verschieden weiten Röhren mit den beobachteten Höhenunterschieden übereinstimmten. Als Flüssigkeit diente Methylchlorid. Die Ergebnisse des Vergleiches zeigten, dass die erwähnte Annahme zulässig war. *W. O.*

---

195. Über den Einfluss des Druckes auf die natürliche Drehung der Polarisationsebene in Rohrzuckerlösungen von L. H. Siertsema (Comm. Lab.

Phys. Leiden 35 und 38, 9 und 8 S. 1897). Die Versuche wurden ausgeführt, um eine Annahme von Tammann (14, 433) zu prüfen, der zufolge die Wirkung eines äusseren Druckes quantitativ identisch ist mit der einer entsprechenden Vergrösserung des Binnendruckes, wie man ihn durch Änderungen der Konzentration oder durch Zufügung von Salzen hervorbringen kann.

Ein Vergleich der Beobachtungen mit den Forderungen der Theorie ergiebt, dass für einige Salze die Übereinstimmung befriedigend ist, für andere aber erhebliche Unterschiede sich einstellen. „Wir kommen zu dem Schlusse, dass die Änderung des spezifischen Drehvermögens durch die Änderung der Konzentration und die Zufügung von Salzen ein verwickelteres Phänomen ist, als wir nach der Hypothese von Tammann annehmen sollten. *W. O.*

---

196. Einige Salze der Phtalsäure und Krystallwasser-Theorie von Th. Salzer (Ber. 30, 1496—1498. 1897). Weiteres Material zur fraglichen Theorie. *W. O.*

---

197. Über die Zersetzung der Triglyceride durch Basen, verdünnte Säuren, resp. Wasser von A. C. Geitel (Journ. f. pr. Chemie 55, 429—456. 1897). In der Arbeit wird das interessante Problem der Folgevorgänge oder konsekutiven Reaktionen behandelt, wenn auch nicht gelöst. Wenn nämlich Alkali auf den Ester einer mehrbasischen Säure oder eines mehrsäurigen Alkohols einwirkt, so gehen mehrere Reaktionen nebeneinander, die nicht von einander unabhängig sind, und durch mehrere gleichzeitig gültige Differentialgleichungen dargestellt werden. Dies tritt beispielsweise bei der Verseifung der Triglyceride ein. Der Verf. integriert die entsprechenden Gleichungen zunächst unter der vereinfachenden Annahme, dass die Geschwindigkeitskonstanten der nebeneinander verlaufenden Reaktionen (Verseifung des Triglycerids zu Diglycerid, dieses zu Monoglycerid und dieses zu Glycerin) nahezu gleich sind; die Berechnung ergiebt jedoch, dass eine solche Annahme mit der Erfahrung nicht übereinstimmt.

Hieran schliessen sich Erörterungen über den Verseifungsvorgang und das Ranzigwerden der natürlichen Fette, die im Auszug nicht wiederzugeben sind. Ebenso muss bezüglich des weiteren Inhaltes auf die Abhandlung selbst verwiesen werden, welche zwar keine eigentliche Lösung der behandelten Aufgaben, wohl aber sehr beachtenswerte Ansätze dazu enthält.

Eine ähnliche, aber einfachere Aufgabe findet sich theoretisch durch Helm in der eben erschienenen zweiten Lieferung des Lehrb. der Allg. Chemie des Ref. behandelt; auch sind experimentelle Arbeiten darüber eben im Gange und werden voraussichtlich binnen kurzem veröffentlicht werden können. *W. O.*

---

198. Über die Elektrolyse der Trichloressigsäure von K. Elbs und K. Kratz (Journ. f. pr. Chemie 55, 502—505. 1897). Elbs hatte schon früher bei der Elektrolyse der Zinktrichloracetats gefunden, dass statt des erwarteten Perchloräthans eine Verbindung $CCl_3.CO_2.CCl_3$ nach der Gleichung

$$2\,CCl_3.COO - = CCl_3.COO.CCl_3 + CO_2$$

entsteht, die als ein dreifach gechlorter Methylester der Trichloressigsäure aufzufassen ist. Die Konstitution der Verbindung, die damals nicht ganz sicher ge-

stellt werden konnte, wird durch eine Anzahl entsprechender Umsetzung erwiesen; ebenso werden die Bedingungen, um diesen Trichloressigsäuretrichlormethylester zu erhalten, genau angegeben. *W. O.*

---

199. Ein neuer physikalischer Beitrag zur Konstitutionsbestimmung von P. Drude (Ber. **30**, 940—965. 1897). Die Abhandlung erhält eine Übersicht der vom Verf. in dieser Zeitschrift (**23**, 267) ausführlich mitgeteilten Ergebnisse. *W. O.*

---

200. Über notwendige und nicht notwendige Verwertung der Atomistik in der Naturwissenschaft von P. Volkmann (Wied. Ann. **61**, 196—203. 1897).

Der Verf. teilt das Gebiet der Physik in drei Teile: einen, die „gröberen" Erscheinungen umfassend, für welchen atomistische Vorstellungen überflüssig und daher schädlich sind; einen dritten, in welchem atomistische Anschauungen notwendig sind, und einen zweiten, dazwischen liegenden, in welchem Zweifel bestehen, ob die Atomistik nötig ist oder nicht. In letzterem seien die atomistischen Vorstellungen neben den phänomenologischen zu pflegen.

Zu den Gebieten, für welche atomistische Vorstellungen unnötig sind, obwohl sie früher hier angewendet wurden, rechnet der Verf. die Elastizitätstheorie und die Theorie der Kapillarität. Der Ref. möchte hinzufügen, dass, wie z. B. die sehr beachtenswerten Arbeiten von Wald bezüglich der stöchiometrischen Grundgesetze zeigen, das erste Gebiet gegenüber dem zweiten und dritten immer mehr Boden gewinnt. *W. O.*

---

201. Über den elektrischen Widerstand von elektrolytischem Wismuth bei tiefen Temperaturen im magnetischen Felde von J. Dewar und J. A. Fleming (Proc. Roy. Soc. **60**, 425—432. 1897). Bekanntlich vergrössert sich der Widerstand einer Wismuthspirale, wenn sie quer in ein magnetisches Feld gebracht wird. Versuche bei niederen Temperaturen ergeben, dass dieser Einfluss verhältnismässig um so grösser wird, je niedriger die Temperatur ist, und zwar wächst er schneller, als proportional der Feldstärke. Da gleichzeitig der Widerstand des Wismuths mit fallender Temperatur abnimmt, so ergiebt sich das merkwürdige Resultat, dass dies Metall beim absoluten Nullpunkt nahezu ein vollkommener Leiter wäre, und in einen nahezu nichtleitenden Körper durch Einbringen in ein hinreichend starkes Feld verwandelt werden könnte.

Dieses Verhalten kommt dem reinen Wismuth zu; sehr geringe Mengen Verunreinigungen bringen sehr bedeutende Änderungen in den elektrischen Eigenschaften des Wismuths hervor. *W. O.*

---

202. Bemerkung über die Dielektrizitätskonstante von Eis und Alkohol bei sehr tiefen Temperaturen von J. Dewar und J. A. Fleming (Proc. Roy. Soc. **61**, 1—18. 1897). Für elektrische Schwingungen von 128 vollständigen Perioden in der Sekunde ergab sich folgende Reihe von Dielektrizitätskonstanten bei verschiedenen Temperaturen. Die letzteren sind Platin-Widerstandstemperaturen, die denen des Gasthermometers vorausgehen; 198° *Pt* ist gleich 185°.

Temp.	Dielektrizitätskonstante des Eises
— 198·0	2·83
— 197·8	2·83
— 197·6	3·03
— 182·0	3·16
— 176·8	3·23
— 171·0	3·44
— 165·7	3·64
— 161·8	3·84
— 159·7	4·04
— 155·2	4·45
— 150·8	5·05
— 146·7	5·36
— 143·2	5·92
— 141·7	6·42
— 140·0	6·77
— 138·5	7·13
— 137·5	7·63
— 136·2	8·34
— 134·5	8·94
— 133·2	9·1
— 131·0	11·0
— 130·7	11·6

Wie man sieht, findet schon in tiefen Temperaturen eine schnelle Zunahme statt. Bei — 133° machte sich bereits die Leitfähigkeit des Eises störend bemerkbar. Das Gebiet zwischen — 130° und 0° bleibt noch zu erforschen.

Äthylalkohol zeigte die Konstante 3·12 bei der Temperatur der siedenden Luft.

Die Abhandlung enthält ausserdem Messungen über den Widerstand des Eises in seiner Abhängigkeit von der Temperatur. Dieser ändert sich ausserordentlich stark; von 26200 Megohm bei — 185° bis 42·8 Megohm bei — 75° für die benutzte, zwischen zwei Cylindern enthaltene Eisschicht. Eine Umrechnung auf absolute Werte haben die Verf. nicht mitgeteilt. Noch schneller ändert sich gefrorener Äthylalkohol: von 14500 Megohm bei — 200° *Pt* bis 1·0 bei — 168° *Pt*.

W. O.

---

203. Eine elektrische Methode zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehalts von Ackererden von M. Withney, F. D. Gardener und L. J. Briggs. — **Eine elektrische Methode zur Bestimmung der Temperatur der Bodenarten** von M. Whitney und L. J. Briggs. — **Eine elektrische Methode zur Bestimmung der löslichen Salze, die im Boden enthalten sind** von M. Withney und Th. H. Means (U. S. Department of Agriculture, Division of Soils, Bull. 6, 7 und 8, 25, 15 und 30 S. 1897). Die drei Abhandlungen enthalten wesentlich praktische Anwendungen von Widerstandsmessungen auf die im Titel angegebenen Aufgaben. Wenn sich auch demnach ein ausführlicher Auszug an dieser Stelle verbietet, so soll doch auf diese Erweiterung des Anwendungsgebietes physikalisch-chemischer Methoden hingewiesen werden, zumal sich mancherlei praktisch und theoretisch Interessantes in den Mitteilungen findet.

W. O.

---

204. Über Elektrosynthese von W. G. Mixter (Amer. Journ. of Sc. (4) 4, 51 bis 62. 1897). Es werden Versuche beschrieben, in denen Gemische verbrennlicher Gase mit Sauerstoff in passend eingerichteten Eudiometern der Wirkung eines elektrischen Wechselfeldes, das mit Hilfe eines Induktoriums erhalten wurde, ausgesetzt waren. Unter diesen Bedingungen, die denen in einer Ozonröhre entsprechen, fand die Verbrennung langsam und stetig statt, und zwar mit Geschwindigkeiten, die vom Druck, der Stromstärke und der Natur der verbrennlichen Gase abhängen; letztere wirkt in solchem Sinne, dass ungesättigte Verbindungen schneller der Oxydation zu unterliegen scheinen, als gesättigte. Quantitative Beziehungen liessen sich nicht ermitteln. *W. O.*

---

205. Die elektrolytische Zersetzung wässriger Lösungen von W. Nernst (Ber. 30, 1547—1564. 1897). Die Mitteilung behandelt die Erscheinungen bei der Elektrolyse wässriger Lösungen. Setzt man eine kleine Elektrode einer grossen gegenüber, so beobachtet man ausser dem von Le Blanc angegebenen Zersetzungspunkt noch einen zweiten. Mit Kali liegt der eine bei 1·1, der andere bei 1·68, mit Schwefelsäure bei 1·1 und 1·87 V. Der Verf. schreibt diese beiden Punkte den beiden Arten von Ionen zu, die das Wasser vermöge seiner zweibasischen Natur bilden kann. *W. O.*

---

206. Über die sogenannte Aktivierung des Sauerstoffs und über Superoxydbildung von C. Engler und W. Wild (Berichte 30, 1669—1681. 1897). Die Verfasser sind durch ihre Arbeiten zu derselben Vorstellung über den fraglichen Gegenstand gelangt, welche A. Bach soeben veröffentlicht hat: dass nämlich die primäre Wirkung des Sauerstoffs auf die autoxydierbaren Stoffe in der Bildung eines Superoxyds beruht, welches sich dann weiter zersetzt, Wasserstoffhyperoxyd bildet oder andere anwesende Stoffe oxydiert; dabei werden zunächst ganze Sauerstoffmolekeln aufgenommen, die dann die Hälfte des Sauerstoffs verlieren.

So zeigen sie experimentell, dass bei der Oxydation des trocknen Triäthylphosphins zwei Atome Sauerstoff aufgenommen werden. Dass bei der Oxydation des Benzaldehyds nur ein Atom Sauerstoff aufgenommen wird, erklären die Verf. dadurch, dass allerdings zunächst zwei Atome aufgenommen werden, die Acylsuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd bilden; diese beiden zersetzen sich aber zu Säure und freiem Sauerstoff. Setzt man ein Säureanhydrid zu, so wird, wie Erlenmeyer fand (Ber. 27, 1959), Superoxyd gebildet, wobei nach Jorissen (22, 56) in der That doppelt so viel Sauerstoff verbraucht wird.

Auch bei Oxydation des Phosphors nehmen die Verf. die primäre Bildung eines Hyperoxyds an und meinen, dass diese Annahme auch über die anderen Merkwürdigkeiten bei der Oxydation des Phosphors, namentlich die Druckgrenze, bei welcher plötzlich die Wirkung eintritt, Aufschluss verschaffen könnte; doch werden keine bestimmteren Angaben gemacht. W. *O.*

---

207. Studien über die Löslichkeit der Salze. Über die Löslichkeit einiger leicht löslicher Salze bei 18° von F. Mylius und R. Funk (Ber. 1716 bis 1725. 1897). In der Reichsanstalt sind ausgedehntere Studien über die Frage der Löslichkeit der Salze geplant, von denen hier ein experimenteller Anfang ver-

öffentlicht wird. Von 21 Salzen wird die Zusammensetzung der Lösung, die des bei 18° stabilen Hydrats und das spezifische Gewicht angegeben. Ferner sind einige eingehendere Untersuchungen über Jodate mitgeteilt. Für Magnesiumjodat wurden zwei Hydrate erhalten, eines mit 10, und ein anderes mit $4 H_2O$. Von beiden sind Löslichkeitskurven bestimmt worden. Da ihre gegenseitige Umwandlung sehr leicht vermieden werden kann, so sind beide Kurven weit in das metastabile Gebiet hinein verfolgt worden; der Durchschnittspunkt liegt bei 13°; bei 50° schmilzt das wasserreichere Hydrat. Werden Keime vermieden, so erstarrt die Schmelze beim Erkalten nicht, sondern geht in eine zähe Masse über. Das andere Salz entsteht schnell bei 50°.

Das wasserfreie Salz ist in Wasser sehr wenig löslich und verwandelt sich in Berührung mit diesem langsam in die wasserreichere Form, die sich auflöst. Ob es unmöglich ist, eine gesättigte Lösung desselben bei 18° herzustellen, wie die Verf. meinen, scheint dem Ref. nicht ausgemacht.

Zinkjodat mit $2 H_2O$ braucht nach Rammelsberg 114 Teile Wasser zur Lösung. Trotzdem scheidet es sich aus Lösungen, in denen seine Ionen zusammenkommen, nicht aus, selbst wenn diese bis zu 30 Prozent vorhanden sind. In der Hitze erfolgt die Ausscheidung schnell. Die Ansicht der Verf., dass wegen dieser Verhältnisse ein wasserreicheres Hydrat existieren müsse, wenn man es auch nicht herstellen kann, dürfte nicht bindend sein.

Calciumjodat bildet zwei Hydrate mit 6 und mit 1 Wasser. Von beiden sind die Löslichkeitskurven bestimmt worden; die des Salzes mit 6 Wasser ist weit in das metastabile Gebiet hinein verfolgt worden. Der Schnittpunkt liegt bei 32°. Die Löslichkeit ist gering, zwischen 0·1 und 1·4 Prozent. *W. O.*

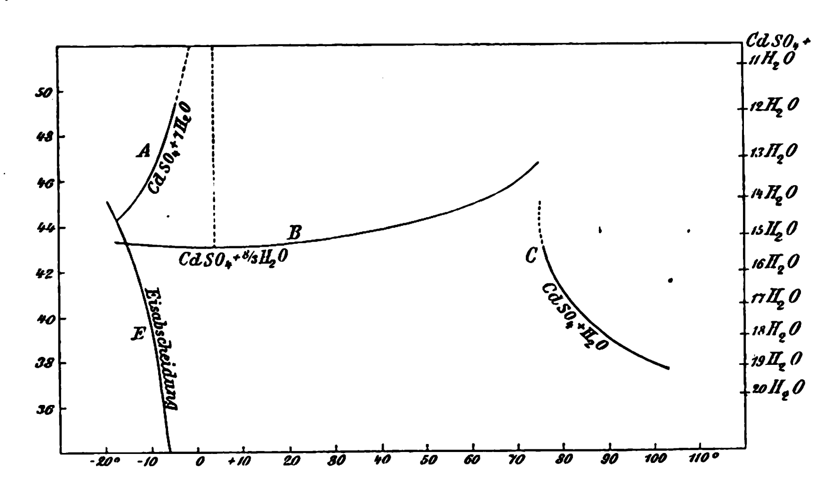
---

208. **Über das kompakteste regelmässige Kugelsystem** von E. v. Fedorow (Zeitschr. f. Kryst. 28, 232—238. 1897). Die Aufgabe ist, die regelmässige Anordnung von Kugeln zu finden, welche den kleinsten Raum einnimmt; das Ergebnis, dass die rhombendodekaëdrische Anordnung diese Eigenschaft besitzt. Nun haben aber die Untersuchungen des Verf. ergeben, dass das Wachstum der regulären Krystalle nie nach den Richtungen des Rhombendodekaëders stattfindet, sondern dass Würfel und Oktaëder vorherrschen. Das durch Würfelflächen abgestumpfte Oktaëder ist aber die Kugelanordnung, bei welcher die Oberfläche den kleinsten Wert annimmt. Die Krystallisation wird also durch eine Tendenz zur kleinsten Oberfläche beherrscht. Die gleiche Ursache bewirkt die vielfach auftretende Tendenz der krystallisierenden Materie nach möglichst symmetrischen Formen. *W. O.*

---

209. **Über die Hydrate des Kadmiumsulfates** von F. Mylius und R. Funk (Ber. 30, 824—833. 1897). Wegen der Verwendung des Kadmiumsulfats zu Normalelementen war es von Interesse, die möglichen Hydrate ausser dem gewöhnlichen mit $\frac{8}{3}$ Wasser kennen zu lernen. Es ergab sich, dass bis etwa 75° dies Hydrat beständig ist; bei höherer Temperatur scheidet sich ein Salz mit $1 H_2O$ aus. Die Löslichkeit des ersten ist fast unabhängig von der Temperatur, die des zweiten nimmt mit steigender Temperatur sehr schnell ab. Ferner kann man aus dem bei —17° schmelzenden Kryohydrat ein Salz mit $7 H_2O$ isolieren. Dies scheint mit Eisenvitriol isomorph zu sein, da man die übersättigten Lösungen

durch Eisenvitriol zum Krystallisieren bringen kann. Die Löslichkeitskurve ergiebt, dass in dem ganzen untersuchten Gebiete die des neuen Hydrats grösser ist, als die des gewöhnlichen; das neue ist also überall labil, bezw. metastabil. (Meines Erinnerns ist dies der erste Fall, dass in Bezug auf Hydrate das Analogon der „monotropen" Form polymorpher Stoffe beobachtet worden ist; die bisherigen Hydrate entsprachen immer den enantiotropen Formen. Ref.) Die nachstehende Zeichnung giebt die Verhältnisse wieder.



Manches Kadmiumsulfat hat die Eigenschaft, schnell an der Luft zu verwittern, was das reine Salz mit $\frac{8}{3}$ Wasser nicht thut. Es wird nachgewiesen, dass diese Eigenschaft von der Anwesenheit geringer Mengen Schwefelsäure herrührt. Eine Säure von 60% entwässert das Salz bereits bei 0°, 55% bei 20°, 50% bei 30°, 40% bei 40°, 30% bei 50°, 20% bei 60°, und die Verf. erklären sich die Sache so, dass an der Luft die Konzentration der vorhandenen Säure leicht die Höhe erreicht, durch die dem Salz Wasser entzogen wird. Indessen bleibt hier eine Schwierigkeit bestehen. Ist die Luft so trocken, dass sie die Schwefelsäure bis zu dem erforderlichen Grade konzentrieren kann, so ist sie notwendig auch trocken genug, um das Salzhydrat zum Verwittern zu bringen; sonst wäre es leicht, ein Automobile zweiter Art zu konstruieren. Trotzdem ist in die von den Verf. gemachten Beobachtungen kein Zweifel zu setzen. Die Lösung dieser Schwierigkeit ist vorhanden; da sie jedoch sich auf einen zu wenig beachteten Punkt bezieht, der ausserdem ein bestimmtes Interesse besitzt, so möchte der Ref. die Erklärung des Widerspruches hier nicht aussprechen, um dem Leser den Reiz der eigenen Lösung nicht zu rauben.

Ein Salz mit $4H_2O$ ist von Stromeyer angegeben worden, doch haben die Verf. es nicht erhalten können. Wohl aber haben sie Mischkrystalle mit Mangansulfat hergestellt, welche diese Wassermenge enthielten; diese waren bei reicherem Gehalt an Kadmiumsulfat sehr unbeständig. (Durch Einsäen solcher Mischkrystalle in eine möglichst übersättigte Lösung könnte man am ehesten hoffen, das Hydrat zu erhalten. Ref.) *W. O.*

---

210. Beiträge zur Elektrolyse der Alkalibromide und -fluoride von H. Pauli (Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 474—478. 1897). Zunächst wurde analytisch ermittelt, dass bei der Einwirkung von Brom auf Alkali, bei starkem Alkaliüberschuss vorwiegend Hypobromit entsteht, welches durch vermehrtes Brom schnell in Bromat übergeführt wird. Die elektrolytischen Versuche wurden ganz ähnlich wie die von Oettel über die Elektrolyse der Chloride (**16**, 571 und **17**, 743) ausgeführt, und gaben auch im grossen und ganzen dieselben Resultate. Nur war der Unterschied vorhanden, dass das Bromat viel leichter reduzierbar ist, als das Chlorat.

Bei der Elektrolyse der Fluoride wurde ein sehr stark ozonhaltiger Sauerstoff erhalten. Eine Bestimmung gelang nicht, weil alle Gummiteile oxydiert wurden. *W. O.*

---

211. Elektrischer Ofen für den Laboratoriumsgebrauch von A. E. Bonna und A. Lakoyer (Zeitschrift für Elektrochemie **3**, 479. 1897). Der Ofen besteht aus einem zerlegbaren cylindrischen Mantel aus Eisen, in den der Graphittiegel mit einer Mischung von Kokspulver und $^1/_4$ Zucker eingesetzt wird. Dadurch wird eine gute Wärmeisolierung erreicht und der Tiegel kann auch nötigenfalls leicht ausgewechselt werden. *W. O.*

---

212. Über das Kupfer-Voltameter von F. Förster (Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 479ff. 1897). An der Hand seiner Untersuchungen, über die bereits (**23**, 184) berichtet worden ist, bespricht der Verf. die Eigenthümlichkeiten und Fehlerquellen des Kupfervoltameters. Die bedenklichste ist die Oxydierbarkeit der Kupferplatten durch den Luftsauerstoff. Die von Oettel empfohlene Vermischung des Elektrolyts mit Alkohol ist dagegen viel wirksamer, als die von Vanni empfohlene Beschränkung im Ansäuern. Über die Ursache der Wirkung des Alkoholzusatzes ist der Verfasser einigermassen unsicher; dem Ref. scheint es sich hier um eine sehr starke Verzögerung des chemischen Vorganges zwischen Sauerstoff und Kupfer zu handeln. Wenigstens hat sich in anderen Fällen, die demnächst mitgeteilt werden sollen, ein solcher Einfluss im höchsten Masse gezeigt. Eine andere wesentliche Vorsicht ist, keine zu kleinen Stromdichten zu nehmen; die Grenze liegt etwa bei 0·1 Amp./qdcm, und man muss, um kleine Stromstärken zu messen, entsprechend kleine Elektroden nehmen. Ferner beschreibt der Verf. eine Einrichtung, um das Voltameter unter Wasserstoff zu halten, mit der er befriedigende Messungen an 0·001 Amp. und weniger erhielt.

Als obere Grenze der Stromdichte ist 2 Amp./qdcm einzuschalten, da sich sonst leicht schwarzes Kupfer ausscheidet.

Den Gewichtsverlust der Anode an Stelle der Gewichtszunahme der Kathode der Messung zu Grunde zu legen, führt zu weniger genauen Ergebnissen. *W. O.*

---

213. Die Dielektrizitätskonstante einiger gefrorener Elektrolyte bei und oberhalb der Temperatur der flüssigen Luft von J. A. Fleming und J. Dewar (Proc. Roy. Soc. **61**, 299—316. 1897). Die Abhandlung beginnt mit der Beschreibung eines für die Versuche besonders geeigneten Kondensators, welcher aus zwei ineinander gesetzten schlanken abgestutzten Kegeln aus Metall besteht. Der äussere trägt an seinem schmaleren Ende eine Verschlussplatte aus Metall, in deren Mitte ein aufrechter Stab aus Hartgummi oder Quarz befestigt ist. Dieser

dient als Führung, indem der innere Kegel an seinem schmaleren massiven Ende eine entsprechende Bohrung trägt. Am oberen Ende wird der innere Kegel durch einen zweiten Hartgummistab konaxial gehalten; dieser Stab kann durch eine Schraube verschoben werden, wodurch eine sehr feine Näherung und Entfernung der zwei Cylinder bewirkt wird. In den Zwischenraum kommt die Flüssigkeit, die sich beim Erstarren ohne Reissen zusammenziehen kann.

Mittels dieses Apparates wurde die Kapazität wie früher mit Wechselströmen von geringer Frequenz und dem Galvanometer beobachtet. Auch wurden Messungen der Leitfähigkeit vorgenommen.

Zur Untersuchung gelangten Lösungen von Kupfersulfat, Cyankalium, Eisenchlorid, Chlornatrium, Ammoniak, verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure, Kali, Natron, alle in wässriger Lösung, ferner Kali in alkoholischer.

Die Ergebnisse werden von den Verfassern wie folgt zusammengefasst.

Gefrorene Elektrolyte können bei niedrigen Temperaturen als Dielektrica wirken, selbst wenn die Stoffe im flüssigen Zustande oder in der Lösung bedeutende Leitfähigkeit besitzen.

Bei Temperaturen, die von ihrem Gefrierpunkt nicht weit entfernt sind, haben diese Elektrolyte grosse Dielektrizitätskonstanten, welche von der Grössenordnung wie beim Eise, oder beim Wasser von 0° sind; in einigen Fällen sind sie noch grösser.

Soweit die bisherigen Beobachtungen reichen, gehen die meisten dieser grossen Dielektrizitätskonstanten auf Werte von etwa 3 zurück, wenn die Elektrolyte auf die Temperatur des siedenden Sauerstoffes abgekühlt werden.

Einige Lösungen von Kali (insbesondere solche von 5%) behalten bei dieser Temperatur den hohen Wert bei, doch sind Anzeichen vorhanden, dass bei noch tieferen Temperaturen auch diese Werte kleiner werden.

Gefrorene Elektrolyte haben bei niedrigen Temperaturen ein sehr gutes Isoliervermögen, doch gewinnen sie sehr bald bei Temperaturen, die noch weit unter ihrem Erstarrungspunkt liegen, bedeutende Leitfähigkeit.

Es ist wahrscheinlich, dass beim absoluten Nullpunkte alle Elektrolyte absolute Nichtleiter werden; möglicherweise werden dabei alle Dielektrizitätskonstanten klein, und nehmen Werte zwischen 2 und 3 an.

Das bemerkenswerteste dieser Beobachtungen ist die sonderbare Stellung der Natriumhydroxydlösungen. Die Verfasser setzen ihre Versuche mit verschiedenen Elektrolyten fort. *W. O.*

---

214. Über die Dielektrizitätskonstante von reinem Eis, Glycerin, Nitrobenzol und Äthylenbromid bei und oberhalb der Temperatur der flüssigen Luft von J. A. Fleming und J. Dewar (Proc. Roy. Soc. 61, 316—330. 1897). Mit Hilfe des in einer früheren Mitteilung (Ref. 213) beschriebenen Kondensators wurden die genannten Stoffe untersucht. Das Eis war aus besonders reinem Wasser hergestellt, und die an ihm beobachteten Werte sind nachstehend verzeichnet. Die Temperaturen sind „Platingrade“.

Temp.	Dielektrizitätskonstante	Temp.	Dielektrizitätskonstante
— 206·0°	2·43	— 87·2°	29·0
— 199·8	2·42	— 82·3	33·5
— 197·2	2·42	— 77·7	37·3

Temp.	Dielektrizitätskonstante	Temp.	Dielektrizitätskonstante
— 183·7	2·42	— 72·4	41·8
— 175·0	2·43	— 63·8	46·8
— 164·3	2·59	— 54·8	55·8
— 156·0	2·56	— 49·0	57·2
— 149·0	3·43	— 39·2	58·9
— 144·7	3·94	— 35·2	58·5?
— 136·0	5·02	— 27·2	59·2
— 128·0	5·95	— 24·5	59·1
— 120·0	7·38	— 22·5	59·1
— 114·0	9·60	— 21·0	61·3
— 111·0	10·8	— 17·8	61·3?
— 106·2	13·9	— 15·0	65·4?
— 97·8	14·65	— 10·2	67·8?
— 93·7	23·4	— 7·5	70·8?
— 89·4	27·6		

Die Kurve zeigt eine sehr merkwürdige Wendung zwischen —20° und —50°, wo die Dielektrizitätskonstante fast unabhängig von der Temperatur wird. Gewöhnliches destilliertes Wasser zeigt einen wesentlich abweichenden Verlauf, der, wie es scheint, auf die Wirkung von Verunreinigungen mit sehr niedriger kryohydratischer Temperatur zurückzuführen ist.

Gemische von Alkohol und Wasser, die bei niedriger Temperatur kleine Konstanten haben, nehmen bei wenig erhöhter Temperatur grosse Werte an. Bei Glycerin tritt die schnelle Zunahme in der Nähe von — 80° ein. Äthylenbromid und Nitrobenzol ändern sich im ganzen Gebiete nur wenig. Danach ist die allgemeine Tendenz vorhanden, dass Stoffe mit grossen Dielektrizitätskonstanten diese Werte bei niedriger Temperatur vermindern, und sich dem Verhalten der anderen Stoffe nähern. Es mag gefragt werden, ob diese starke Änderung der Konstanten mit einer Änderung der Konstitution zusammenhängt, da jene doch eine so ausgeprägt konstitutive Eigenschaft für bestimmte Gruppen ist (vgl. Drude, **23**, 267).

W. O.

---

215. **Über Entwicklung der Krystallformen** von V. Goldschmidt (Ztschr. f. Krystall. 28, 414—451. 1897). Die Abhandlung enthält eine Fortsetzung der bereits erwähnten Untersuchungen (24, 167), denen der Gedanke zu Grunde liegt, aus der Annahme bestimmter Form von Partikeln im Raume entsprechend gerichtete Kräfte abzuleiten, durch deren Wirkung die gesetzmässig angeordneten Flächen zu stande kommen. Die ausgedehnte Abhandlung gestattet keinen Auszug.

W. O.

---

216. **Die sogenannten Hydrate des Isopropylalkohols** von Th. E. Thorpe (Journ. Chem. Soc. 920—925. 1897). Mit Hilfe der bekannten Methode, gemässigte Verdampfung bei verschiedenen Temperaturen, ergab sich, dass von den in der Litteratur vorkommenden Angaben über das Bestehen verschiedener Hydrate des Isopropylalkohols keine richtig ist; alle diese Stoffe änderten ihre Zusammensetzung, wenn sie über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur konzentriert wurden.

W. O.

---

217. Über Homogenität von C. Viola (Zeitschr. f. Krystall. 28, 452—467. 1897). Eine möglichst allgemein gehaltene analytische Betrachtung der im Raume gesetzmässig angeordneten Eigenschaftswerte irgend welcher Art führt zu dem Ergebnis, dass die die Krystalle auszeichnenden Eigentümlichkeiten durch periodische räumliche Funktionen dargestellt werden. Daraus ergiebt sich die Definition: Eine homogene Struktur ist mit einer periodischen Funktion im Raume gleichbedeutend; oder vielmehr, sie ist eine solche, wo alle physikalischen Eigenschaften der Materie dieselben Werte in einer unendlichen Anzahl von Punkten erlangen, wenn wir uns die Struktur unbegrenzt denken.

Geht die Funktion in eine Konstante über, so haben wir es mit strukturloser Materie (Flüssigkeiten und amorphen Körpern?) zu thun.

Die Homogenität kann von verschiedenem Grade sein. Eine Homogenität n-ten Grades wird dadurch definiert, dass stets n Punkte und nicht mehr innerhalb eines Elementarparallelepipeds zu finden sind, in welchem die Raumfunktion denselben Wert erreicht, dass aber diese n-Werte durch keine stetige Linie verbunden sind oder durch keine Unstetigkeit der Funktion getrennt werden.

Wie diese Feststellungen im einzelnen zu verwerten sind, ist in der Abhandlung an zwei Beispielen aufgewiesen. *W. O.*

---

218. Über nicht-umkehrbare Vorgänge, I. von O. Wiedeburg (Wied. Ann. 61, 705—736. 1897). Im Gegensatz zu der allgemeinen Annahme, dass bei den nicht-umkehrbaren Vorgängen die Wärme eine Sonderstellung einnehme, indem alle anderen Energiearten sich allmählich in thermische verwandeln, geht Verf. davon aus, dass auch im Falle der nicht-umkehrbaren Prozesse die Wärme den anderen Energiearten ganz gleich zu behandeln sei. Schon bei den umkehrbaren Vorgängen gewinnt das Energieprinzip $dE = \Sigma I dM$ erst dann einen konkreten Inhalt, wenn man auf die „Zustandsgleichungen" eingeht, die die Beziehungen zwischen den verschiedenen I und M je nach der speziellen Natur des Körpers darstellen, wie z. B. das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz. Zur Behandlung der nicht-umkehrbaren Vorgänge wird zunächst das Energieelement in der Form geschrieben:

$$de = I dM + W\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt,$$

wo W die „Widerstandsgrösse", die einer Änderung der Quantitäts- (nach Ostwald Kapazitäts-) Grösse M entspricht. Mit Hilfe des Gesetzes, dass in einem abgeschlossenen System die Summe aller gleichartigen M konstant sei, folgt das Intensitätsgesetz für den gegenseitigen Einfluss zweier Körper:

$$I_2 - I_1 = (W_1 + W_2)\frac{dM_1}{dt}.$$

Auch für die Wärme wird Konstanz der Summe der Quantitätsgrössen (S) angenommen, im Gegensatz zum Prinzip von der Vermehrung der Entropie. Es ergiebt sich dadurch einerseits das Fouriersche Übergangsgesetz, wenn man in diesem unter „Wärmemenge" die Grösse dS versteht, andererseits der zweite Hauptsatz in seiner allgemeinsten Form

$$dQ = \vartheta_2 dS_1 - W_2\left(\frac{dS_1}{dt}\right)^2 dt,$$

wo ϑ_2 die „äussere" Temperatur, und das zweite Glied wesentlich positiv, wie Clausius' Herleitung es verlangt.

Die Zustandsgleichungen ferner werden in der Form angewendet, in der sie sich auf Zustandsänderungen beziehen, als Gleichungen zwischen den verschiedenen dI und dM, und auch in sie quadratische Glieder eingeführt, so dass jede Änderung irgend einer Quantitätsgrösse dM oder dM' etc. alle Intensitätsgrössen I, I', I'' sowohl in umkehrbarer, als wie auch in nicht-umkehrbarer Weise beeinflusst.

Der Inhalt der so erweiterten Zustandsgleichungen wird an dem Beispiele der gleichzeitigen Änderung von Torsions- und thermischem Zustand eines Drahtes erläutert; die quadratischen Glieder bedingen hier die Erscheinungen der elastischen und thermischen Nachwirkung (Hysteresis).

Speziell die Wärme anlangend, hat man auch im Blackschen Grundgesetz unter Wärmemenge nicht eine Energiegrösse, sondern eine Quantitätsgrösse zu verstehen, es demnach zu schreiben: $c d\vartheta = dS$.

Verf. erörtert, wie sich die alte Ansicht von der Konstanz der „Wärmemenge" mit den Energievorstellungen verträgt, wenn man jene auf die thermische Quantitätsgrösse bezieht und den „Wärmeentwicklungen" durch Reibung u. dgl. durch Einführung einer nicht-umkehrbaren Temperatursteigerung Rechnung trägt.

Weitere Aufsätze sollen die näheren Ausführungen und Anwendungen der dargelegten Prinzipien bringen. *Wiedeburg.*

Bücherschau.

Das Prinzip der Erhaltung der Energie und seine Anwendung in der Naturlehre. Ein Hilfsbuch für den höheren Unterricht von H. Januschke. 456 S. Leipzig, B. G. Teubner 1897. Preis M. 12.—.

Durch das vorliegende Werk ist ein bedeutender Schritt in der Richtung vorwärts gethan worden, die der Berichterstatter seit Jahren als den wichtigsten und folgenreichsten für die Entwicklung der messenden Wissenschaften hat bezeichnen müssen. Es handelt sich um das immer wieder geforderte energetische Lehrbuch der Physik, d. h. um die wissenschaftliche und unterrichtstechnische Aufgabe, den Gesamtinhalt unserer physikalischen Kenntnis im Lichte der drei Hauptsätze der Energetik darzustellen. So mannigfaltige einzelne Schritte bereits in dieser Richtung gethan sind, so können diese doch nur als die ersten Ansätze in der erforderlichen Richtung bezeichnet werden, und die systematische Durcharbeitung des Gesamtgebietes steht noch aus.

Dass sich in dieser Richtung ausgezeichnete pädagogische Erfolge gewinnen lassen, dafür geben unter anderen viele Stellen in Machs kurzem Lehrbuche der Physik vorzügliche Beispiele. Auch der Verf. ist durch seine Bemühungen, die neueren, einfacheren und umfassenderen Begriffe bereits auf frühen Stufen des Unterrichts nutzbar zu machen, bestens bekannt, so dass man das vorliegende Buch mit sehr günstigen Erwartungen in die Hand nehmen wird.

Es soll gleich betont werden, dass diese Erwartungen zu einem grossen Teile erfüllt werden; es finden sich in der That hier zahlreiche neue Entwicklungen und Wendungen, welche die Überlegenheit der neuen Wege gegenüber den seit fast einem Jahrhundert beibehaltenen älteren in das klarste Licht stellen.

Leider aber hat der Verf. es nicht über das Herz bringen können, die so überaus wichtige Stilreinheit seines Buches zu wahren, und er hat insbesondere für die elektromagnetischen Erscheinungen durch die ausführliche Entwicklung einer mechanischen Hypothese ein fremdes Element in sein Werk gebracht, das, wie der Berichterstatter fürchtet, die von ihm gehoffte Wirkung zu einem erheblichen Teile beeinträchtigen wird. Es wäre doch so einfach gewesen, diese Dinge in einer besonderen Abhandlung oder in einem besonderen Buche zu bringen. So hat sich der vom Ref. hochgeschätzte Verfasser thatsächlich um den Ruhm gebracht, das erste rein energetische Lehrbuch der Physik geschrieben zu haben.

Dies ist um so bedauerlicher, als gemäss dem vorgesetzten Motto von Rob. Mayer: „Wohl fühlen wir, dass wir mit den eingewurzeltsten, durch grosse Autoritäten geheiligten, kanonisierten Hypothesen in den Kampf gehen, dass wir mit den Imponderabilien die letzten Reste der Götter Griechenlands aus der Naturlehre verbannen wollen; aber wir wissen auch, dass die Natur in ihrer einfachen Wahrheit grösser ist und herrlicher ist, als alle jene Gebilde von Menschenhand und als alle Illusionen des erschaffenen Geistes" — gerade das Gegenteil zu erwarten war. Es ist dieser Fall wieder ein Beispiel dafür, dass auch das Bewusstsein von der Notwendigkeit eines reformatorischen Schrittes und der Wille, ihn zu thun, nicht vollständig ausreichend zu sein pflegt, mit einem Male alle Reste des früheren Fehlers zu beseitigen; alle „Zeugen menschlicher Bedürftigkeit" abzustreifen ist nur den Himmlischen gegeben. Auf Einzelheiten kann, so verführerisch manches ist, an dieser Stelle nicht eingegangen werden; dem, der sich für diese Frage interessiert, werden sie kaum mehr sagen können als die allgemeine Charakteristik, der zufolge er sicher in das Studium des Buches eintreten wird. *W. O.*

Qualitative und quantitative chemische Manipulationen zur Vorbereitung auf das systematische Studium der chemischen Analyse von L. L. de Koninck, deutsch von A. Westphal. XII u. 109 S. Berlin, R. Mückenberger, 1897. Preis M. 2.60.

Die Voraussetzung, die der Abfassung des vorliegenden Buches zu Grunde liegt, ist die, dass der junge Chemiker, bevor er das eigentliche Studium der analytischen Chemie beginnt, sich mit den wichtigsten chemischen Vorgängen durch einen mehr präparativen Kursus zunächst vertraut macht. Man wird einen solchen Gedanken wohl billigen können, wenn es sich um den Unterricht verhältnismässig jugendlicher Schüler handelt; ob aber das Verfahren in Deutschland, wo infolge des übermässig ausgedehnten Gymnasialunterrichts der Anfänger im Laboratorium unmittelbar vor oder in seinem zwanzigsten Lebensjahre steht, am Platze ist, mag bezweifelt werden.

Abgesehen von dieser Hauptfrage wird man dem Buche das Zeugnis geben können, dass es sachgemäss zusammengestellt ist, und dass unverkennbar eine ausgedehnte Unterrichtserfahrung aus ihm spricht. Es enthält zunächst zehn mit Trennungen verbundene präparative Übungen in kleinem Massstabe, ferner zwölf quantitative Übungen einfacherer Art von wachsender Schwierigkeit, und schliesslich zehn titrimetrische Übungen.

Einzelnes ist zu dem Inhalte natürlich vielfach zu bemerken, wie denn bei jedem Laboratoriumslehrer sich bestimmte Überzeugungen herausbilden, die von

denen der Kollegen meist mehr oder weniger verschieden sind. Doch dürfte die Thatsache, dass auch in diesem 1897 erschienenen Buche noch mit $0 = 15{\cdot}96$ gerechnet wird, eine ziemlich einstimmige Beurteilung erfahren, die auch durch den Umstand nicht gemildert wird, dass der Übersetzer in seiner Vorrede diesen Fehler abzustellen verspricht — wenn es zu einer zweiten Auflage kommen sollte!

Mit grossem Danke ist zu berichten, dass den Anfang der massanalytischen Übungen eine Anweisung zur Prüfung der Massgefässe bildet. Doch ist die hier geforderte Genauigkeit der 50 ccm-Pipette auf 0·01 g, d. h. auf 0·2 Promille irreführend; 5 cg sind vollauf genügend. Umgekehrt ist für die Prüfung der Bürette das Intervall von 10 ccm zu gross, und an Stelle der Wägung sollte die Ausmessung mit einem der bekannten einfachen Hilfsapparate geschehen. *W. O.*

Das Wesen der Naturkräfte in neuer Auffassung. Ein Weg zur Beantwortung der Frage nach den Gestalten der Atome und die Beschreibung der Gestalten einiger Atome von Th. Kämpfer. 88 S. Selbstverlag des Verfassers, 1897.

Der Verf. hat durch die Betonung der Neuheit seiner Gedanken bereits dafür gesorgt, dass man nicht in seiner Schrift eine Erweiterung oder Entwicklung stereochemischer Betrachtungen suchen wird. Thatsächlich handelt es sich um einen der immer wiederkehrenden Versuche, aus harten bewegten Körperchen, die als Bestandteile einerseits der „Materie“, andererseits des „Äthers“ angesehen werden, auf mechanischem Wege ein Weltbild zu konstruieren.

Man kann nicht sagen, dass der hier vorliegende neue Versuch besser gelungen wäre, als viele seiner Vorgänger. Da durchgängig auf den Ausdruck der vorgetragenen Gedanken in einer bestimmten Formelsprache verzichtet wird, so erhält die ganze Argumentation etwas unbestimmtes und unkontrollierbares. Dazu kommen vielfältige Verstösse und schiefe Auffassungen bezüglich bekannter physikalischer Verhältnisse, und endlich ist die ganze Gedankenreihe wesentlich dogmatisch, d. h. ohne stetige Entwicklung von Voraussetzung und Schluss durchgeführt. Den letzten Umstand entschuldigt der Verf. in einer Vorbemerkung durch die Schwierigkeit, die er sonst dem Leser bezüglich des Verständnisses bereiten würde; doch kommt es hierauf offenbar viel weniger an, als auf die Sicherung der Überlegungen selbst durch ihre logische Ordnung.

Trotz alles guten Willens und der offenbaren ehrlichen Hingabe des Verf. an seine Aufgabe kann das Buch als ein Fortschritt nicht bezeichnet werden.

W. O.

Tafeln zur qualitativen chemischen Analyse von W. Hampe. 4. Aufl. 20 Tafeln in Kleinfolio. Clausthal, Grossesche Buchhandlung, 1897. Preis M. 4.80.

Von den älteren Auflagen (vgl. **11**, 720) unterscheidet sich die vorliegende vierte durch die dankenswerte Berücksichtigung der neueren Ergebnisse der physikalischen Chemie; insbesondere sind die unmotivierten Verdoppelungen in der Schreibweise mancher Salze, wie Quecksilberchlorür und Eisenchlorid, vermieden. Auch kann der Ref. mit Dank anerkennen, dass jetzt die einzelnen Tafeln erheblich kleiner gehalten sind, so dass die früheren Einwände gegen das Format wegfallen und das sehr übersichtliche und vollständige Werk ohne Rückhalt empfohlen werden kann. *W. O.*

Lehrbuch der Analysis von Ch. Sturm, übersetzt von Th. Gross. Bd. I. V u. 360 S. Berlin, Fischers technologischer Verlag, M. Krayn, 1897. M. 7·50.

Die Übersetzung des wohlbekannten Cours d'analyse ist sorgfältig und gut lesbar ausgeführt, so dass sie wohl empfohlen werden kann. Dagegen lässt die typographische Ausführung zu wünschen übrig; abgesehen von einigen Druckfehlern, die in einem für Anfänger bestimmten Buche besonders störend wirken (S. 32 oben steht dy statt dv, S. 65 unten fehlen einige Gleichheitszeichen), ist als eine grosse Unbequemlichkeit zu tadeln, dass die gleiche Schrift für Buchstaben, welche Grössen darstellen, und für die Funktionszeichen benutzt ist.

W. O.

Tafeln und Tabellen zur Darstellung der Ergebnisse spektroskopischer und spektrophotometrischer Beobachtungen von Th. W. Engelmann. Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1897. Preis M. 1.80.

In einer Tasche aus Pappdeckel ist eine Anzahl farbiger Darstellungen des Spektrums, wie es sich in einem gewöhnlichen Spektralapparate darstellt, nebst den eingetragenen Hauptlinien und Wellenlängen enthalten, indem unter einer Abbildung des Sonnenspektrums fünf weitere Spektralstreifen gegeben sind, aus welchen man durch Schattieren mit Bleistift oder anderem schwarzen Material Abbildungen beobachteter Absorptionsspektren herstellen kann.

Ferner sind Tafeln vorhanden, welche unter dem Spektrum ein Koordinatensystem enthalten, welches zur Eintragung quantitativer Beobachtungen in Gestalt von Kurven benutzt werden kann. Endlich sind zwei Tabellen gegeben, welche den Übergang von gemessenen Lichtstärken zu den Extinktionskoëffizienten, sowie den Vergleich von Messungen mit verschiedener Schichtdicke, bez. Konzentration bequem ausführen lassen.

Denen, die mit spektroskopischen und spektrometrischen Arbeiten zu thun haben, werden diese Hilfsmittel vielfältig von Nutzen sein. Die Spektraltafeln sind für den Preis von M. 1.— für je 10 Stück besonders käuflich. *W. O.*

Grundzüge der Chemie und Mineralogie von R. Arendt. 6. Aufl. XV + 409 S. Hamburg und Leipzig, L. Voss. 1897. Preis M. 3.—.

Die pädagogisch-methodischen Vorzüge der Lehrbücher des wohlbekannten Verfassers sind in dieser Zeitschr. zu wiederholten Malen mit gebührender Anerkennung hervorgehoben worden. Es wird daher genügen, auf das Erscheinen einer neuen Auflage des obengenannten Werkes hinzuweisen, die den früheren gegenüber sich durch eine eingehendere Berücksichtigung der Mineralogie unterscheidet.

Vielleicht entschliesst sich der verdiente Verfasser zu dem Versuche, die systematischen Fortschritte, welche die Arrheniussche Dissociationstheorie der Elektrolyte für die Betrachtung und Klassifikation der Salze bewirkt hat, für sein Werk zu Gute zu machen. Es kann dies sozusagen ganz schmerzlos, d. h. ohne das Wort Dissociation und ohne Eingehen auf elektrische Verhältnisse geschehen, wenn man nur als Namen für die Bestandteile der Salze die Worte Anion und Kation, statt „Säurerest" und „Metall" oder „metallähnliches Radikal" einführt, und den empirischen Satz hinzufügt, dass die Eigenschaften der Salze in ihren

wässerigen Lösungen die Summen der Eigenschaften ihrer Ionen sind. Eine grosse Zahl von Dingen, deren Auseinandersetzung gerade dem Anfänger gegenüber grosse Schwierigkeiten macht, würde sich auf diesem Wege sehr leicht und klar und vor allen Dingen vollkommen logisch erledigen lassen. *W. O.*

Traité élémentaire de Mécanique chimique par P. Duhem. Tome II. 387 S. Paris, A. Hermann, 1898.

Nach der Anzeige (22, 477) des ersten Bandes dieses vortrefflichen Werkes wird es genügen, ein ausführliches Inhaltsverzeichnis des zweiten Bandes mitzuteilen. Es beginnt mit dem 3. Buche, Kapitel 1: Die gesättigten Dämpfe; Gleichgewicht einer Flüssigkeit in Berührung mit dem ausgesandten Dampfe; Verdampfungswärme; Beziehung von Clapeyron und Clausius; spezifisches Volum des gesättigten Dampfes; Formel von Dupré.

Kapitel 2: Siedeverzüge; Abhängigkeit des inneren thermodynamischen Potentials von der Wechselwirkung der Teile; Fall, dass die Wechselwirkung sich auf die molekularen Wirkungen beschränkt; Hypothese über die Konstitution der homogenen Flüssigkeiten; inneres thermodynamisches Potential eines Systems homogener Flüssigkeiten; gesamtes thermodynamisches Potential; Oberflächenspannung an der Berührungsstelle zweier Flüssigkeiten; Lemma von Bertrand; Hauptproblem der Kapillarität; kapillarer Druck, Theorie des Siedens; Allgemeinheit der vorhergehenden Sätze.

Kapitel 3: Schmelzung und allotrope Umwandlungen; Allgemeines; Allotrope Modifikationen; Erscheinungen des scheinbaren und wirklichen falschen Gleichgewichts; Geschwindigkeiten der Erstarrung und Umwandlung.

Kapitel 4: Dissociation; Allgemeines; Formel von Dupré; angenäherte Berechnung der Bildungswärme; Formel von Horstmann.

Kapitel 5: Verdampfung eines Stoffes in verschiedenen Aggregatzuständen; Verschiedenheit des Dampfdruckes eines Stoffes und in verschiedenen Zuständen, dreifacher Punkt; Anordnung der Dampfdruckkurven in der Nähe des dreifachen Punktes, Regel von Moutier; Formel von Kirchhoff; Stoffe, die vom dreifachen Punkte weit entfernt sind; weisser und roter Phosphor; Formel von Horstmann; der dreifache Punkt als Übergangspunkt.

Viertes Buch. Kapitel 1: Der kritische Punkt. Einleitung; Bemerkung über die Funktionen zweier reeller Veränderlicher; der Begriff des kritischen Punktes, erstes Prinzip der Stetigkeit des flüssigen und dampfförmigen Zustandes oder Prinzip von Andrews; geometrische Darstellung des Prinzips von Andrews; Kritische Elemente, vollständige Verdampfung; Verdampfung bei konstantem Volum; Einfluss der Schwere auf die Erscheinungen beim kritischen Punkte; Kapillarerscheinungen in der Nähe des kritischen Punktes.

Kapitel 2: Zweites Prinzip der Stetigkeit der beiden Zustände oder Prinzip von J. Thomson; die theoretische Isotherme; die praktische Isotherme; das Theorem von Maxwell; geometrische Darstellung.

Kapitel 3: Die Kompressibilitätsgleichung für Flüssigkeiten. — Die Kompressibilitätsgleichung; Bestimmung der kritischen Elemente; die reduzierte Gleichung; Berechnung des Dampfdruckes und der spezifischen Volume von Flüssigkeit und Dampf; die korrespondierenden Zustände.

Kapitel 4: Spezifische Wärme der Flüssigkeiten.

Kapitel 5: Adiabatische Umwandlungen gesättigter Dämpfe. — Anwendung der allgemeinen thermodynamischen Formeln auf ein flüssig-dampfförmiges System; Veränderlichkeit der spezifischen Wärme der gesättigten Dämpfe und Flüssigkeiten; vollständige kalorimetrische Untersuchung, Methode von Matthias; adiabatische Umwandlungen eines flüssig-dampfförmigen Systems; experimentelle Bewährung; angenäherte Formel von Clausius.

Fünftes Buch. Dissociation in Gemengen vollkommener Gase.

Kapitel 1: Gesetze von Avogadro und Ampère; Gesetz von Delaroche und Bérard; Beziehung zwischen den spezifischen Wärmen zusammengesetzter Gase und denen ihrer Bestandteile.

Kapitel 2: Gemenge vollkommener Gase. — Definition eines Gemenges vollkommener Gase; andere Form der Definition; Einwand dagegen: das Paradoxon von Gibbs; Gesetz der Gemische von Gasen und Dämpfen.

Kapitel 3: Dissociation in homogenen Gasgemengen. — Der Gleichgewichtszustand; isotherme Verschiebung desselben; Bildungswärme bei konstantem Volum; bei konstantem Druck; Verschiebung des Gleichgewichts durch Änderung von Druck und Temperatur; Anwendung der Gesetze von Clausius und Delaroche und Bérard; Einfluss der Temperatur auf die Dissociation bei konstantem Volum; Dissociation im Falle, dass die Gase in äquivalenten Verhältnissen anwesend sind.

Kapitel 4: Dichte eines dissociierbaren Systems. — Experimentelle Bestätigung der vorstehenden Theorie; Veränderlichkeit der Dampfdichte.

Kapitel 5: Spezifische Wärmen dissociierbarer Systeme. — Spezifische Wärme bei konstantem Volum; bei konstantem Druck; experimentelle Daten.

Kapitel 6: Dissociation des Ammoniumkarbamats und ähnlicher Verbindungen. Allgemeines; Gleichgewicht bei gegebener Temperatur; Bildungswärmen; Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur; Anwendung der Gesetze von Clausius und Delaroche und Bérard.

Kapitel 7: Dissociation des Selenwasserstoffs und ähnlicher Verbindungen. Allgemeines; Gleichgewicht bei gegebener Temperatur; Bildungswärmen; Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur; Einfluss der Flüchtigkeit des festen oder flüssigen Bestandteils; vereinfachte Formeln; Veränderungen der Bildungswärme; Dissociation bei konstantem Druck; bei konstantem Volum; experimentelle Bestätigungen; falsche Gleichgewichte; allgemeine Formeln des fünften Buches; Erscheinungen der doppelten Zersetzung.

Wie man sieht, ist es ein weites Gebiet, das hier umfasst wird, und dazu ein solches, dem sich in der letzten Zeit das Interesse vielfach neu zugewendet hat, zum grossen Teile auf die Anregung des Verfassers selbst. Wir können nur den vorliegenden Band als eine weitere sehr wertvolle Bereicherung der Litteratur zur chemischen Energetik begrüssen. *W. O.*

Organic chemistry for the Laboratory by W. A. Noyes. XI + 257 S. Easton, Pa. Chemical Publishing Co. 1897. Preis $ 1.50.

Das Buch ist wesentlich eine Anleitung zur Herstellung organischer Präparate, wie wir deren mehrere sehr brauchbare in deutscher Sprache besitzen. Von diesen unterscheidet es sich durch die besonders ausgeprägte Rücksichtnahme auf pädagogische Zwecke, wodurch ein entschiedener Vorzug des Werkes gegeben ist. So findet sich die Theorie verschiedener Methoden, die bei der Arbeit in An-

wendung kommen, kurz und sachgemäss auseinandergesetzt, so dass der Schüler veranlasst wird, sich über jeden Schritt, den er thut, genaue Rechenschaft zu geben. Das Material ist ziemlich reichlich bemessen, indem 96 verschiedene Präparate beschrieben sind; die Auswahl erscheint sachgemäss und umfassend genug.

Druck und Ausstattung des Buches sind sehr zu loben, nur die Figuren könnten schöner sein. *W. O.*

Vorlesungen über die Prinzipe der Mechanik von L. Boltzmann. 1. Teil, enthaltend die Prinzipe, bei denen nicht Ausdrücke nach der Zeit integriert werden, welche Variationen der Koordinaten oder ihrer Ableitungen nach der Zeit enthalten. X + 241 S. 1897. Leipzig, J. A. Barth. Preis M. 6.—.

In der Vorrede berichtet der Verfasser, dass dies Buch aus den Einschaltungen entstanden sei, die sich ihm bei der Ausarbeitung des zweiten Bandes seiner kinetischen Gastheorie als nötig erwiesen haben, und die schliesslich zu einem ganzen Buch ausgewachsen seien. Als Aufgabe, die er sich stellt, bezeichnet er die Beseitigung der Dunkelheiten und Unzulänglichkeiten, die von berufener Seite gerade den Grundlagen der klassischen Mechanik zum Vorwurfe gemacht worden sind, und zwar nicht auf dem Wege neuer Gedankenbildung, sondern durch eine entsprechende Bearbeitung der Mechanik in ihrer alten Form. Und zwar soll dies dadurch erreicht werden, dass man nicht etwa die hypothetischen Elemente möglichst fernhält, sondern umgekehrt dadurch, dass man die zu benutzenden Hypothesen, ohne die man nach dem Verf. überhaupt nicht theoretisieren kann, möglichst früh und möglichst speziell einführt.

Der Ref. braucht seine Stellung zu dieser Auffassung nicht erst auszusprechen; andererseits wird es hoffnungslos sein, in eine Discussion einzutreten, so lange man wie bisher mit dem Worte Hypothese wesentlich verschiedene Denkmittel bezeichnet. Unter allen Umständen gewährt es aber einen grossen Reiz, zu beobachten, wie sich ein Mann, wie der Verf., in dem von ihm gewählten eigentümlichen Fahrwasser bewegt, und kein Leser, stehe er nun auf dem Standpunkte des Verfassers, oder auf einem entgegengesetzten, wird das Buch ohne Nutzen und Vergnügen aus der Hand legen. *W. O.*

V. von Richters Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie. 8. Aufl., neu bearbeitet von R. Anschütz. I. Bd.: **Die Chemie der Fettkörper.** XVIII + 658 S. Bonn, F. Cohen, 1897. Preis M. 12.—.

Es war mehrfach Gelegenheit, auf neue Auflagen des weitbekannten und vielgebrauchten Lehrbuches hinzuweisen, wobei immer betont werden konnte, dass eine ausgiebige und erfolgreiche Thätigkeit der Herausgeber zur Vervollständigung und Verbesserung ihres Werkes wieder und wieder ersichtlich wurde. Das gleiche kann von der vorliegenden achten Auflage der organischen Chemie gesagt werden. Seit der vorigen hat sich die Trennung des Stoffes in zwei Bände nötig gemacht, und der vorliegende enthält den üblichen ersten Teil, die Chemie der Fettkörper.

Auch die schon früher hervorgehobene Eigentümlichkeit dieses Werkes, dass sich verschiedene namhafte Fachgenossen durch Beiträge oder Durchsicht bezüglich der von ihnen besonders bearbeiteten Gebiete an dem Buche beteiligt haben,

tritt von neuem hervor; ebenso die zunehmende Berücksichtigung der physikalischen Verhältnisse. In dieser letzten Beziehung seien indessen die Darlegungen über die Umwandlungen der polymorphen Verbindungen auf Seite 52 einer Neubearbeitung empfohlen, da durch die Nichterwähnung des Unterschiedes zwischen monotropen und enantiotropen Stoffen ein unvollständiges, bezw. unrichtiges Bild der thatsächlichen Verhältnisse beim Leser hervorgerufen werden kann. Dafür können die hypothetischen und nichts erklärenden Betrachtungen über die Orientierung der gleichen Moleküle zu verschiedenen Aggregaten fortbleiben. Der Seite 70 oben Berthelot zugeschriebene Satz über die Umwandlungswärme gehört thatsächlich Hess zu. Der Satz, dass isomere Verbindungen von gleichem Sättigungsgrade gleiche Verbrennungswärmen haben, gilt nur in grober Annäherung; thatsächlich darf man mit viel grösserer Sicherheit den umgekehrten Satz aufstellen, dass alle Isomeren verschiedene Verbrennungs- und Bildungswärmen besitzen.

Wie man sieht, sind dies nur geringe Ausstellungen, die wesentlich als ein Zeichen des Interesses gelten sollen, mit welchem der Ref. die zunehmende Vervollkommnung des vorliegenden Werkes verfolgt. Ihnen stehen so viele lobenswürdige Seiten gegenüber, dass auf die Anführung besonderer Einzelheiten verzichtet werden muss. *W. O.*

Handbuch der Farben-Fabrikation. Praxis und Theorie. Von St. Mierzinski. 2 Bände, zusammen 1094 Seiten. Wien, A. Hartlebens Verlag, 1897. Preis M. 13.50.

Das Werk, welches die Bände 229 und 230 der „chemisch-technischen Bibliothek“ der Verlagshandlung bildet, enthält eine eingehende Darstellung des technischen Verfahrens bei der Gewinnung und Verarbeitung der Mineralfarben. Soweit der Ref. beurteilen kann, liegt eine sorgfältige und nützliche Arbeit vor, doch verbietet der etwas fernliegende Gegenstand ein näheres Eingehen auf den nhalt. *W. O.*

Grundzüge der kinetischen Naturlehre von Baron N. Dellingshausen. VIII. + 520 S. Heidelberg, C. Winter, 1897. Preis M. 10.—.

Der wissenschaftlichen Welt ist der Name des Verfassers als eines Denkers von grosser Selbständigkeit bekannt, der auf den verschiedensten Gebieten versucht hat, durch Gedanken von unzweifelhaft originalem Gepräge die allgemeine Auffassung der Naturerscheinungen zu ändern und zu fördern. Wenn bisher das vom Verf. geschaffene Weltbild wenig Anklang gefunden hat, und ihm ein tiefergehender Einfluss auf das Denken seiner Zeit versagt bleibt, so hat er dies dem Umstande zugeschrieben, dass ihm die Handhabung des mathematischen Formelapparates nicht geläufig war, und er deshalb nicht den Ausdruck für seine Ansichten finden konnte, der der unmittelbaren Prüfung und, was wichtiger ist, Anwendung zugänglich war. Daraus ergab sich für ihn die Aufgabe, diesen Mangel zu beseitigen, und er hat sich ihr in den letzten Jahren mit allem Eifer und mit sachkundiger Hilfe gewidmet. Leider war es ihm nicht vergönnt, das Werk beendet zu sehen, und die vorliegende Ausgabe ist eine in einigen Kapiteln unvollständige Ausgabe des hinterlassenen Manuskripts, die durch den Sohn des am 30. September 1896 in Riga verstorbenen Verfassers besorgt worden ist.

Die Grundgedanken des Werkes werden aus den Worten der Vorrede ersichtlich, nach welchen alle Naturvorgänge auf Bewegungen eines unterschiedslosen mithin eigenschaftslosen Substrats, das uns als verschiedenartige Materie erschein, zurückzuführen seien. „Das allgemeine Substrat bleibt sich in der ganzen Welterscheinung gleich und unveränderlich; es ist nur Träger der verschiedenen Bewegungsformen, die durch ihre Verschiedenheit die Möglichkeit einer Wahrnehmung bedingen. — Ein Körper bedeutet daher im Sinne der kinetischen Naturlehre einen zusammenhängenden, von allen Seiten abgeschlossenen Teil des Raumes, der gleichartige Bewegungen in sich enthält, und daher auch selbst als gleichartig erscheint. Die uns erscheinenden Eigenschaften des Körpers sind bedingt durch die auf jenen Teil des Raumes sich beschränkenden Bewegungsformen des allgemeinen Substrats. — Aus dieser Auffasssung folgt, dass überall, wo die Erscheinung eines Körpers uns entgegentritt, Bewegung vorhanden sein muss."

Es ist sehr bemerkenswert, dass gerade jetzt, wo immer begründetere Zweifel in die Nützlichkeit der kinetischen Hypothesen von immer mehreren, voneinander unabhängigen Seiten ausgesprochen werden, sich andererseits die Bemühungen häufen, diese Nützlichkeit durch die Ausführung des geplanten Weltbildes auf kinetischer Grundlage zu beweisen. Ein wissenschaftlicher Erfolg dieser Bemühungen lässt sich kaum verzeichnen. Selbst die Eigenschaft einseitiger Hypothesen, dass sie wenigstens in der ersten Zeit ihrer Existenz die experimentelle Forschung anregen, und dadurch der Wissenschaft einen gewissen Nutzen bringen, kann man an diesen Betrachtungen nicht mehr beobachten; es ist wohlbekannt, dass nach den ersten wirklichen Erfolgen der kinetischen Hypothese durch Maxwell diese zwar eine grosse Menge von Scheinerklärungen und falschen Auffassungen, aber keinen erheblichen wirklichen Fortschritt unserer physikalischen Kenntnisse zu Tage gefördert hat.

In dem vorliegenden Buche findet man eine neue Note angeschlagen. Es stellt nicht eine kinetische Theorie der physikalischen Erscheinungen im gewöhnlichen Sinne dar, sondern ist ein unabhängig entwickelter Zweig dieser Anschauungen. Dem Verfasser erscheint die Idee der Atome und Molekeln unhaltbar; das Substrat der von ihm angenommenen Bewegungen erfüllt den Raum stetig, und bedingt durch die Art seiner Bewegung, die als eine wellenförmige zu denken ist, die chemische und physikalische Beschaffenheit dieses Raumes.

Der Ref. muss ebenfalls Zweifel in die Durchführbarkeit dieser Form der mechanistischen Hypothese setzen, wie er es der gewöhnlichen gegenüber thut. Doch möchte er nicht unterlassen, daraufhinzuweisen, dass hier doch neues Gedankenmaterial auf den vielfach bearbeiteten Boden gebracht worden ist, und ein Gewinn ergiebt sich bereits: eine scharfe Kritik der gewöhnlichen Anschauungen, die in dem Buche selbst nachzulesen ist. *W. O.*

Die Hauptthatsachen der Chemie. Für das Bedürfnis des Mediziners, sowie als Leitfaden für den Unterricht zusammengestellt von E. Harnack. 2. Auflage. VII und 156 Seiten. Hamburg, L. Voss, 1897. Preis geb. M. 2.50.

Für den, dessen (laufende oder bevorstehende) Thätigkeit der Unterricht in der Chemie ist, pflegt die Vorrede eines neuen Lehrbuches der Chemie, in welcher der Verfasser seine leitenden allgemeinen Gesichtspunkte mitteilt, das Interessanteste an dem Werke zu sein. Denn es kann nicht geleugnet werden, dass sich der

chemische Unterricht in einer Krisis befindet. Die neuen Gedanken und Auffassungen verlangen ihr Recht; die Unzulässigkeit der heute noch so verbreiteten Praxis, die Atomhypothese statt der rein experimentellen Thatsachen der stöchiometrischen Grundgesetze dem Unterricht zu Grunde zu legen, wird in immer weiteren Kreisen eingesehen. Sicher würden viele Lehrer, die durch diese Widersprüche beunruhigt werden, ein kleines Buch, das die Umrisse eines dem heutigen Gedankenkreise entsprechenden chemischen Lehrgebäudes an dem empirisch-naturhistorischen Material entwickelte, herzlich willkommen heissen. Aber bisher ist dies Buch noch nicht geschrieben worden, und erwartungsvoll sieht man in jedem neuen derartigen Werke nach, ob und in welchem Masse ein Fortschritt in dieser dringenden Sache vorhanden ist.

Auch in dem vorliegenden Büchlein, das bereits in zweiter Auflage erschienen ist, lässt sich an manchen Stellen das Eindringen des neuen Geistes erkennen, so insbesondere in der Einleitung, wo ein dankenswerter Versuch gemacht worden ist, den Begriff der elektrolytischen Dissociation für den elementaren Unterricht zu verwerten[1]). Freilich stehen diese neuen Elemente noch ein wenig fremd und unassimiliert neben den älteren Bestandteilen. Da indessen das Ziel sicher nicht mit einem Sprunge erreicht werden wird, so soll auch jeder einzelne Schritt dahin mit Dank begrüsst werden. *W. O.*

Die Wirkungsweise, Berechnung und Konstruktion der Gleichstrom-Dynamomaschinen und Motoren von G. Schmidt-Ulm. VIII + 272 Seiten. Leipzig, O. Leiner, 1897. Preis M. 8.50.

Der Charakter des Werkes ist ein vor allen Dingen praktischer; die theoretischen Voraussetzungen sind auf ihre einfachste Form reduziert, und bezüglich der Berechnung legt der Verf. kein Gewicht auf eine Genauigkeit, die ihm nur eine scheinbare ist, ein um so grösseres dagegen auf die Durchsichtigkeit des Ansatzes.

So weit dem Ref. ein Urteil zusteht, scheint der Verf. seinen Zweck gut erreicht zu haben. Bei der sehr mannigfaltigen Anwendung, die namentlich kleine elektrische Motoren im Laboratorium bereits erfahren und in noch viel höherem Masse erfahren werden, ist es auch für den Physikochemiker wichtig, sich erforderlichenfalls eine Maschinenwickelung berechnen, oder von den möglichen Typen den geeignetsten auswählen zu können. Hierzu wird ihm das vorliegende Buch seiner praktischen Beschaffenheit wegen vielfach nützlich werden können. *W. O.*

Die Praxis der Molekelgewichtsbestimmung von H. Biltz. VIII + 170 Seiten. Berlin, Fischers medizinische Buchhandlung, 1898. Preis M. 3.60.

Es findet sich in dem Buche eine eingehende Beschreibung der gegenwärtig üblichen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung mit besonderer Rücksicht auf die Technik der Ausführung. Von den verschiedenen Kapiteln, die sich auf die Methoden der Gasdichte, der Gefrierpunktserniedrigung, der Siedepunktserhö-

---

[1]) S. 16 und an anderen Stellen wird hierfür die Bezeichnung der hydrolytischen Spaltung gebraucht, dessen Verwendung indessen nicht zulässig ist, da das Wort schon für einen anderen Vorgang, nämlich die Spaltung unter Aufnahme der Elemente des Wassers (Verseifung im weitesten Sinne) festgelegt ist.



bung und der Löslichkeitsverminderung beziehen, wird man in dem ersten die meisten Ergebnisse der eigenen Arbeit des Verfassers finden, der einer der erfahrensten Experimentatoren in dem Gebiete der Dichtebestimmung bei höchsten Temperaturen ist. Indessen ersieht man auch aus der Darstellungsweise der übrigen Kapitel, dass es sich nicht um eine aus vorhandenen Quellen zusammengestellte Schreibearbeit handelt, sondern um die Mitteilung umfassender eigener Erfahrungen.

Dem Inhalte des Buches kann bis auf eine zu erwähnende Ausnahme alle Anerkennung gewährt werden: er ist durchgängig klar und sachgemäss. Auch die wichtige Frage der Fehlergrenzen ist wiederholt berührt, doch dürfte hier der Wunsch nach eingehenderer Diskussion noch ausgesprochen werden.

In einem Schlusskapitel erörtert der Verfasser die Methoden der Molekulargewichtsbestimmung an ungelösten Flüssigkeiten und festen Körpern, und giebt an Stelle der hier zu schildernden Methoden von Ramsay und Shields eine Beschreibung der „Traubeschen Methode", obwohl er selbst deren Bedenklichkeit an späterer Stelle hervorhebt. In der That handelt es sich bei dieser „Methode" nur um eine, durch Rechenoperationen etwas verschleierte Art des Analogieschlusses, und keineswegs um ein Verfahren, das den wirklichen Molekulargewichtsmethoden irgendwie an die Seite zu stellen wäre. Wie es in der Natur dieser Analogieschlüsse liegt, hat denn auch bekanntlich diese „Methode" bisher in allen Fällen versagt, wo Aufgaben zu lösen waren, für welche Analogien noch nicht vorhanden sind. *W. O.*

Chemiker-Kalender 1898 von R. Biedermann. 19. Jahrgang, mit einer Beilage. Berlin, J. Springer, 1898. Preis M. 4.—.

Der Kalender weist keine erheblichen Veränderungen gegen seine Vorgänger auf und hat neben seinen alten Vorzügen noch manche andere alte Bestandteile behalten, die nicht zu seinen Vorzügen zu rechnen sind. So sind insbesondere die elektrochemischen Tabellen S. 224 bis 227 der Beilage zwar durch ihr Alter, sonst aber durch nichts ehrwürdig. Auch hat es weder die Theorie des osmotischen Druckes, noch die der elektrolytischen Dissociation im Kalender so weit gebracht, unter die für den Chemiker bemerkenswerten Daten aufgenommen zu werden.

W. O.

Fortschritte der Physik im Jahre 1896. I. Abteilung: Physik der Materie von A. Börnstein und III. Abteilung: Kosmische Physik von R. Assmann. 531, bez. 576 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1897. Preis der I. Abtlg. M. 30.—; der III. Abtlg. M. 21.—.

Die bei Gelegenheit der Erneuerung der Organisation der Fortschritte ausgesprochenen Hoffnungen und Wünsche auf schnelles und regelmässiges Erscheinen der einzelnen Jahrgänge gehen fortdauernd auf das beste in Erfüllung, indem vor Ende des Jahres 1897 zwei von den drei Teilen für das vorangegangene Jahr fertig vorliegen. Den einzelnen Berichten lässt sich wie früher meist Sachlichkeit und Sorgfalt nachrühmen, und es ist keinem Zweifel unterworfen, dass die „Fortschritte" immer mehr sich zu einem unentbehrlichen Bestandteil jeder physikalischen Bücherei entwickeln. *W. O.*

Über Tautomerie von W. Wislicenus. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von F. Ahrens. II. Bd: Heft 6—7. 70 S. Stuttgart, F. Enke. Preis M. 1.—.

Die Leser der Zeitschrift sind durch die Auszüge aus den einzelnen Arbeiten über den Stand der Tautomeriefrage nach Massgabe ihrer Entwicklung unterrichtet worden, so dass ein Eingehen auf den Inhalt der Schrift im einzelnen nicht erforderlich erscheint. Zur Gewinnung eines allgemeinen Überblicks über diese Angelegenheit, die gegenwärtig zu den interessantesten und entwicklungsfähigsten der chemischen Systematik gehört, wird man das Büchlein mit Nutzen zu Rate ziehen, zumal es von einem erfolgreichen Mitarbeiter in dem Gebiete und in sehr klarer und übersichtlicher Weise abgefasst ist.

Eine äussere Bemerkung mag noch gemacht werden. Die Seitenbezifferung der Schrift geht von Seite 187 bis 256, statt von 1 bis 70; das gewählte System drückt wohl die Voraussetzung des Herausgebers oder Verlegers aus, dass die Besitzer der Schrift sie mit den übrigen Heften der „Vorträge" zusammen einbinden lassen werden. Da indessen die früheren Hefte des Bandes in gar keinem sachlichen Zusammenhange mit diesem stehen, so erscheint diese Einrichtung nicht gerechtfertigt, und auch der Verleger dürfte kaum eine Neigung bei den Abnehmern der einzelnen Hefte erhoffen dürfen, zur Vervollständigung der Seitenzahlreihe sich die anderen Hefte anzuschaffen, wenn deren Inhalt sie nicht interessiert. *W. O.*

Kollektivmasslehre von G. Th. Fechner. Im Auftrage der Königl. sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften herausgegeben von G. F. Lipps. X und 483 S. Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1897. Preis geh. M. 14.—, geb. M. 16.20.

Unter Kollektivmasslehre versteht der Verfasser die Lehre von den Gesetzen, nach welchen sich bei einem Kollektivgegenstande die Werte der Individuen veränderlich zeigen; hierbei ist unter einem Kollektivgegenstande jede Gesamtheit unter den gleichen Begriff fallender messbarer Objekte verstanden. Während für Kollektivgegenstände mit kleinen und symmetrischen Abweichungen vom Mittelwert in dem Gaussschen Fehlergesetz die gesuchte Beziehung gegeben ist, handelt es sich hier um den allgemeineren Fall, bei welchem jene Voraussetzungen nicht mehr gemacht sind. Es handelt sich mit anderen Worten um die Fortführung und Vertiefung der von Quetelet in dessen berühmten statistischen Studien gegebenen Anfänge und Grundlagen.

Das Manuskript des Werkes war von Fechner nicht druckfertig hinterlassen worden, und es war keine leichte Aufgabe, aus den Bruchstücken ein Ganzes zu schaffen. Dem Herausgeber darf das Zeugnis gegeben werden, dass er sich dieser Aufgabe gewachsen gezeigt hat, und die Wissenschaft hat ihm, und nicht minder der Veranstalterin der Ausgabe dankbar zu sein, dass die letzte Arbeit des grossen und originalen Denkers in angemessener Form den Beteiligten zugänglich gemacht worden ist. *W. O.*



Am 1. November 1897 verschied

FRIEDRICH STOHMANN

Professor an der Universität Leipzig.

Die allgemeine Chemie hat durch seine thermochemischen Untersuchungen Leistungen von unerreichter Genauigkeit und dauerndem Werte empfangen.

Wässerige Lösungen von zwei Salzen mit einem gleichnamigen Ion.

Von

C. Hoitsema.

(Mit 7 Figuren im Text.)

Erster Teil.

§ 1.

Für das Gebiet der Verwandtschaftslehre, welches heute besser die Lehre des chemischen Gleichgewichts zu benennen wäre, hat schon der Einführer dieses letztgenannten Begriffes, Berthollet, das regelnde Prinzip aufgedeckt. Doch hat es noch fast 70 Jahre gedauert, bevor es in dem Gesetze der Massenwirkung durch Guldberg und Waage seine genauere Formulierung fand.

Das Gebiet, auf welchem Berthollet seine Ideen mit der Wirklichkeit zu vergleichen bemüht war, war eines, auf dem nur scheinbar die einfachsten Verhältnisse waren. Die wässerigen Lösungen der Salze mit ihren Löslichkeits- und Farbänderungen, mit ihren „total" und weniger unlöslichen Niederschlägen und möglichen Wiederauflösungen derselben sind das erste Objekt der hierher gehörenden Untersuchungen gewesen. Sehr ausgedehnte Kenntnisse hat man sich auch hier erworben; die analytische Chemie stützt sich, wenigstens zum grössten Teil, auf die hier erhaltenen Resultate und kann sie für ihre Zwecke verwerten. Und doch waren diese Kenntnisse nur empirischer Art und sie konnten erst zwischen die auf anderen Gebieten studierten Gleichgewichtserscheinungen eingereiht werden, nachdem Arrhenius mit der Theorie der elektrolytischen Dissociation das fehlende Glied in die Kette eingefügt hatte[1]).

[1]) Es lagen zwar schon scheinbar einfache Gleichgewichtsverhältnisse auch bei den wässerigen Lösungen vor und sie wurden auch in der üblichen Weise gedeutet; allein erst jetzt ist sichtbar, inwiefern man hierin fehlgegriffen hat. So betrachtete man, und dies möge das Gesagte verdeutlichen, das Verhältnis zwischen einem festen Salze und seiner gesättigten wässerigen Lösung als ein einfaches Gleichgewicht. Doch besteht ein solches, wie wir jetzt sagen, nur zwischen



Wir können den Inhalt dieser Theorie und damit die jetzt wohl allgemein angenommene Auffassung über die Natur der Salzlösungen und die in denselben herrschenden Gleichgewichte als bekannt voraussetzen. Wir wissen, wie in vielen Experimentaluntersuchungen, speziell an verdünnten Lösungen, es sich herausgestellt hat, dass den theoretischen Anforderungen, die auf dem Massenwirkungsgesetze beruhen, Genüge geleistet wird. Auch ist es nicht befremdend, wenn man der Gasgesetze gedenkt und der so fruchtbaren, von van't Hoff ausgesprochenen Analogie zwischen Gas und Lösung, dass die quantitative Übereinstimmung um so mehr zu wünschen übrig liess, je konzentrierter die Lösungen, mit denen man operierte, wurden. Über diesen letzten Punkt herrscht jedoch noch viel Unsicherheit und Streit, der wohl zum Teil dem Umstande zuzuschreiben ist, dass Grössen, welche man kennen muss, zwar in verdünnten, aber nicht in konzentrierteren Lösungen bestimmbar sind. So ist der Grad der elektrolytischen Dissociation nur in sehr verdünnten Lösungen, z. B. aus Leitfähigkeits- oder Löslichkeitsbestimmungen abzuleiten, und können schon aus diesem Grunde die vielfach gemachten experimentellen Erfahrungen bei konzentrierteren Lösungen noch nicht vollständig mit den theoretischen Forderungen, die aus dem Massenwirkungsgesetze[1]) folgen, in Einklang gebracht werden. Diese Schwierigkeit wird nicht immer unüberwindlich sein, und man braucht sich daher nicht allzusehr vor den nicht verdünnten Lösungen zu scheuen. Es ist immerhin wertvoll, nachzuspüren, wie weit theoretische und experimentelle Ergebnisse zusammengehen, und überdies werden in verschiedener Hinsicht qualitative Bestätigungen theoretischer Vorhersagungen nachgewiesen werden können, oder umgekehrt experimentelle Befunde ihrer Richtung nach zu erläutern sein.

Wenn wir natürlich als einfachstes Untersuchungsobjekt auf dem Ionisationsgebiete den Fall eines Elektrolyten mit seiner wässerigen Lösung betrachten (welches, wie oben angedeutet, noch aufs neue in Angriff genommen werden muss), tritt eine erste Komplikation auf, wenn zwei Salze (in allgemeiner Bedeutung des Wortes) zusammen sind,

---

dem festen Salz und den gelösten Molekeln, insoweit diese nicht in Ionen zerfallen sind. Mit anderen Worten, die wirkliche Löslichkeit solcher Salze in Wasser wird nicht durch die dafür geltenden Zahlen gegeben; diese sind im allgemeinen zu hoch, und gehören erst in reduzierter Gestalt zum Gleichgewicht.

[1]) Dieses Gesetz wird doch für die folgenden Ableitungen das „Leitmotiv" sein und muss weiterem Studium vorbehalten bleiben, nachzuspüren, welche Korrektive anzubringen sind, damit Erfahrung und Erklärung sich in allen Punkten decken.



welche ein gleichnamiges Ion besitzen. Diese Salze bilden deswegen eine sehr wichtige Kategorie, weil speziell sie durch Verbindung zu festen Körpern Anlass geben können, die auf ungemein verschiedene Weise zusammengesetzt sind.

Nachdem auf die heterogenen Gleichgewichte im Falle von zwei Salzen und einem Lösungsmittel schon in Bakhuis Roozebooms schönen Untersuchungen[1]) die Gibbssche Phasenregel angewendet worden ist, werden wir im folgenden versuchen, von anderer Seite mit den gegenwärtigen Kenntnissen von den Gleichgewichten in und bei Lösungen, also in jeder Phase für sich, die Sache in Angriff zu nehmen (unter Beschränkung auf zwei Salze mit einem gleichnamigen Ion). Wir wollen zur Vereinfachung dabei vorläufig absehen von Änderungen der Temperatur und des Druckes (was in den folgenden Besprechungen nicht immer wiederholt wird) und als allgemeine Aufgabe dieser Untersuchung die Änderung der Löslichkeit eines Salzes aufstellen, wenn ein zweites mit einem gleichnamigen Ion zugefügt wird[2]).

Zum Zwecke einer regelmässigen Ableitung der verschiedenen Möglichkeiten wollen wir unsere Aufgabe im folgenden an der Hand der Erfahrung teilen. Letztere lehrt schon für sich, dass im gegebenen Falle ein Unterschied in der Form der Erscheinung möglich ist; es erübrigt, zu untersuchen, inwieweit dieser sich mit den Folgerungen aus der Theorie decken lässt.

Der häufigste und zugleich einfachste Fall in theoretischem Sinne ist der, wo die Löslichkeit der ersten Verbindung vom Anfangswert an regelmässig abnimmt bis zu einem allmählich eintretenden Minimum. Hierüber im folgenden Abschnitt.

§ 2.

Wir nehmen den Zustand einer gesättigten Lösung eines Salzes an, wie er uns von der Ionisationstheorie gegeben wird. Die verschiedenen möglichen Gleichgewichte sind an der Hand des Massenwirkungsgesetzes

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 513 (1888); **8**, 504 (1891); **10**, 145 (1892) und Schreinemakers, diese Zeitschr. **9**, 57 (1892); **11**, 75 (1893).

[2]) Auch beschränken wir uns in den folgenden Ableitungen auf Salze, welche nur auf eine Art in Ionen zerfallen können, also die einfachsten, auf die Salze mit Ionen von gleicher Valenz. Bei den übrigen Verbindungen ist nur noch wenig über die verschiedenen Arten der Ionentrennungen bekannt; quantitative Beziehungen fehlen fast noch ganz. Auch müssen vorläufig noch die hydratierten Salze aus diesen theoretischen Ableitungen ausgeschlossen bleiben; wir sind über die Zustände, in welchen sie an den Gleichgewichten mit Lösungen und in Lösungen teilnehmen, noch nicht genügend unterrichtet.

zu verfolgen. Wenn überschüssiges festes Salz (z. B. XY) anwesend ist, herrscht ein heterogenes Gleichgewicht zwischen dem festen Salze und den undissociierten gelösten Molekeln. Da in den meisten Fällen die Konzentration des festen Salzes unveränderlich ist (nicht immer, wie man doch oft stillschweigend annimmt), so ist die Konzentration[1]) der damit im Gleichgewicht stehenden gelösten Molekeln auch konstant. Die gesättigte Lösung von XY habe eine Konzentration A, der Dissociationsgrad sei d, so ist $A(1-d_1) =$ konst. In der Lösung besteht noch ein homogenes Gleichgewicht zwischen Ionen, welches die Relation $\frac{A(1-d_1)}{A^2 d_1^2} =$ konst. giebt; der Zähler ist konstant, also auch der Nenner.

Wird jetzt bei gleichbleibender Temperatur und konstantem Druck ein anderes Salz eingeführt mit einem gleichnamigen Ion (z. B. ZY), dann muss im einfachsten und theoretisch allein untersuchten Falle folgendes geschehen: Die zugefügte Menge ZY gebe diesem Salze in der Lösung eine Konzentration a, und sie möge in rein wässeriger Lösung in derselben Konzentration, welche sie jetzt in der Salzlösung hat, einen Dissociationsgrad d_2 haben. Dann gilt vorerst für dieses Salz die Beziehung $\frac{a(1-d_2)}{a^2 d_2^2} =$ konst. Durch die Vermehrung der Y-Ionen muss die Konzentration der X-Ionen abgenommen haben; die nicht ionisierten XY-Molekeln behalten ihre Konzentration, und so nimmt die totale gelöste Menge von X ab. Aber auch die Ionisation von ZY ist durch die Anwesenheit des anderen Salzes beeinflusst, wobei jetzt sowohl Zähler wie Nenner der für ZY geltenden Beziehung sich ändern können. Es erschwert dies einigermassen die Berechnung des Einflusses von ZY (siehe die Nernstsche Ableitung, diese Ztschr. 4, 350), was auf die folgende Weise zu vermeiden ist.

Nennen wir nach Erreichung der neuen Gleichgewichte x, resp. y, z die Konzentrationen der X-, resp. der Y- und Z-Ionen, dann muss den folgenden Bedingungen genügt werden

$$xy = A^2 d_1^2 \qquad (1)$$

$$\frac{a-z}{zy} = \frac{a(1-d_2)}{a^2 d_2^2} \qquad (2)$$

$$x + z = y \qquad (3)$$

$$x + A(1-d_1) = \text{exper.} \qquad (4)$$

[1]) Die Konzentration immer in Molen (g oder kg) per Liter einer Phase. Leider sind bei vielen Experimentaluntersuchungen die Zusammensetzungen der Phasen oft auf andere Weise angegeben, ohne die nötigen Data für eine Umrechnung. Diese können nie für quantitative Gleichgewichtsuntersuchungen benutzt werden.



Die Totallöslichkeit von XY wird experimentell gefunden; sie giebt für jedes a den rechten Teil der vierten Gleichung. Aus drei von diesen vier Gleichungen (z. B. 1, 2, 4) können die Werte von x, y, z für jedes a gefunden werden, und durch Einführung der gefundenen Werte in die dritte Gleichung wird ein Vergleich mit dem Experiment möglich sein.

Die oben gegebene Ableitung ist ein wenig allgemeiner gehalten, als die von Nernst gegebene und von ihm und anderen Forschern (Noyes) angewandte. Der Unterschied liegt nur darin, dass ich auch die Formel für das homogene Gleichgewicht der zugesetzten Verbindung eingeführt habe, die vorläufig jedoch nicht überall angewendet werden kann.

Die Konzentration von XY muss also bei zunehmendem Gehalt an Y-Ionen fortwährend fallen, kann jedoch, so lange festes XY neben der Lösung vorhanden ist, nicht unter den Wert $A(1-d_1)$ kommen. Im allgemeinen wird dieses Minimum bei einem gewissen Betrag an beigefügtem ZY erreicht sein und übt weitere Zufuhr von ZY keinen merklichen Einfluss mehr aus. Es werden die Bestimmungen dieser Minima den einfachsten Weg liefern, um zu den wirklichen Löslichkeiten von Salzen in Wasser (in der oben gegebenen Bedeutung) zu gelangen.

Man wird jedoch noch fragen können, ob es wohl feststehe, dass die Totallöslichkeit von XY fortwährend abnehmen muss. Aus Gleichung (1) folgt, dass dies nur geschieht, so lange y zunimmt. Wenn es jedoch möglich ist, dass bei zunehmender ZY-Konzentration die Konzentration der Y-Ionen fällt, was jedenfalls denkbar ist, indem der Dissociationsgrad der Salze mit zunehmender Konzentration fällt und der absolute Betrag einer Ionen-Konzentration ein Minimum wird haben können, dann wird die Totallöslichkeit von XY hinter ihrem Minimum noch wieder ansteigen können. Wenn wir diese letztgenannte Möglichkeit ausschliessen, so wird das Bild des besprochenen Falles gegeben sein durch den linken Teil der Kurven b oder c in Figur 1.

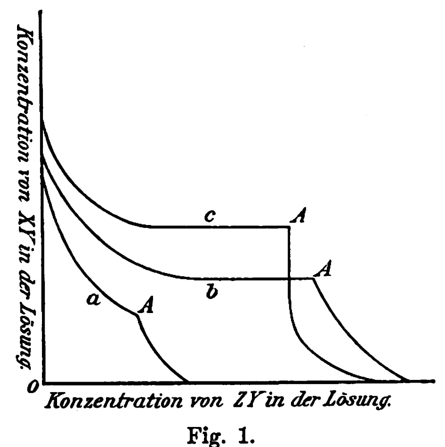


Fig. 1.

Für diesen ganzen Teil bleiben die gegebenen vier Gleichungen in Geltung. Eine Änderung tritt auf, sobald die Konzentration von undissociiertem ZY in der Lösung einen Maximalwert, die „wahre“ Löslichkeit von ZY erreicht hat. In diesem Moment wird in der Gleichgewichtskonstante für die Ionisation von ZY: $\frac{a-z}{zy}$ der Zähler konstant und daher auch der Nenner. Auch bleibt dies noch der Fall für Zähler und Nenner in der Gleichgewichtskonstante für XY, und müssen auch die Ionenkonzentrationen konstant sein. Denn wenn z. B. die Z- (oder X-)Ionen vermehrt würden, so würden die Y- ab- und die X- (oder Z-)Ionen zunehmen müssen; aber dies wäre unmöglich, weil immer die $X+Z$ gleich ist den Y-Ionen. Also können die Konzentrationen von allen in der Lösung neben festem XY und ZY vorkommenden Verbindungen oder Teilen solcher sich nicht ändern und hat somit die Lösung eine bestimmte Zusammensetzung.

Dieses Resultat ist nicht neu. Die Gibbssche Phasenregel lehrt es uns, wenn wir, wie hier, drei Körper in vier Phasen beisammen haben. Auch ist in Wirklichkeit der Weg, auf dem wir hier zu diesem Resultate kommen, nicht vom allgemeinen Beweis der Phasenregel verschieden. Nur haben wir in unserer Ableitung die Molekelspaltung in Komponenten in der Lösung einbegriffen, um welche die Phasenregel sich nicht[1]) kümmert, weil sie nur auf dem Gebiete von heterogenen Gleichgewichten herrscht.

Die Gleichungen für diesen Punkt (A in Fig. 1) werden

$$xy = A^2 d_1^2 \tag{1}$$

$$zy = a^2 d_2^2 \tag{2}$$

$$x + z = y. \tag{3}$$

Weitere Zufügung von ZY kann auf die Lösung keinen Einfluss haben; es wird total als feste Phase sich daneben ansammeln. Das rechte Stück der Kurve kann nur gefunden werden, indem man von gesättigter ZY-Lösung ausgeht; der Verlauf ist vollkommen analog mit dem anderen Teile. Die beiden Kurvenstücke können einander schneiden, nachdem sowohl die Löslichkeit von XY wie von ZY ihr (praktisches) Minimum erreicht hat, oder indem beide noch im Abnehmen begriffen sind, oder indem für eine der beiden das Minimum schon erreicht wurde. Die drei Kurven von Fig. 1 zeigen also die verschiedenen möglichen Fälle.

[1]) So wird man in Bancrofts „The Phase Rule“ den Namen Arrhenius nicht finden können.



§ 3.

Die Erfahrung lehrt, dass nicht immer bei zwei Salzen von der gegebenen Zusammensetzung die Löslichkeitsänderung stattfindet, wie wir sie im vorigen Abschnitte beschrieben. Es giebt doch Fälle, wo die Löslichkeit schon beim geringsten Zusatz des gleichionigen Salzes zunimmt; auch solche Fälle giebt es, wo zuerst die Abnahme auftritt, welche bei fortwährend zunehmenden Mengen der zweiten Verbindung allmählich in Löslichkeitszunahme übergeht. Man wird schon auf den ersten Blick vermuten, dass diese zwei Möglichkeiten zu einer einzigen zusammenfallen, indem nur darum sofort Löslichkeitszunahme auftreten konnte, weil die Abnahme für die Wahrnehmung zu gering war.

Wir haben gesehen, wie wir im stande sind, die Löslichkeitsabnahme infolge der modernen Anschauungen über gelöste Elektrolyte als eine Notwendigkeit aufzufassen. Es wird jetzt ein Versuch gemacht werden, die nach der Erfahrung vorkommenden abweichenden Fälle auf gewisse Annahmen zurückzuführen, durch welche diese abnormale Löslichkeitsänderung verursacht sein kann. Die zu diesem Zwecke schon gegebene Theorie von Engel[1]), dem Autor vieler Experimentaluntersuchungen auf diesem Gebiete, kann nach den heutigen Anschauungen nur schwer in der gegebenen Form als „Erklärung" der Erscheinungen angenommen werden. Er schliesst aus seinen Untersuchungen über Chloride und Salzsäure, bei welchen verschiedene Fälle der Löslichkeitsänderung auftreten, dass die Beeinflussung der Salzsäure sich aus zwei Wirkungen zusammensetze, einer physikalischen und einer chemischen; die erste sei abhängig vom Gleichgewichtszustande infolge einer Anziehung zwischen Säure und Salz einerseits und Wasser andererseits; die zweite bestehe in chemischer Wirkung von Säure und Salz. Wie Nernst[2]) hervorhebt, können wir die Unterscheidung beibehalten, nur haben wir nicht mehr von der Anziehung von Salz oder Säure auf Wasser zu reden, sondern statt dessen die Löslichkeitsabnahme aus der Zunahme des einen Ions und der daraus folgenden Änderung des Gleichgewichtes des ionisierten Salzes in der Lösung zu erklären. Wenn derselbe Autor dagegen über die zweite Wirkung als eine für die Rechnung unzugängliche sich am selben Orte äussert, so gilt dies nur so lange, als wir über diese „chemische" Wirkung gar keine oder nicht stichhaltige Annahmen eingeführt haben. Und diese Lücke auszufüllen, wird auf den folgenden Seiten versucht werden.

---

[1]) Ann. chim. phys. (6) 17, 340 (1889).

[2]) Diese Zeitschr. 4, 378 (1889).

Der grosse Unterschied in der Behandlungsweise von Fragen auf dem Gebiete, das auch uns hier beschäftigt, liegt vornehmlich darin, dass man eingesehen hat, dass immer flüssige und feste Phasen, welche nebeneinander bestehen, zugleich untersucht werden müssen. Bevor man sich der zwischen ihnen herrschenden Abhängigkeit vollkommen bewusst war, hatte man sich immer entweder nur um die flüssigen (vornehmlich die Chemiker), oder nur um die festen Phasen (vornehmlich die Mineralogen) bekümmert. Das hat sich durch Ausbreitung der Gleichgewichtslehre geändert.

Die getrennte Bearbeitung der festen und der flüssigen Phasen bei Salzlösungen scheint auf den ersten Blick in ihren verschiedenen Eigenschaften begründet zu sein. Die festen Phasen bieten relativ viel mehr Beständigkeit, als die anderen, wo wir sehr verschiedenen Zusammensetzungen begegnen können, während doch die festen Verbindungen, welche daneben liegen, dieselben blieben. Bei den festen Phasen haben wir nur krystallinische Verbindungen zu analysieren, welche später makro- oder mikroskopisch leicht wieder zu erkennen sind. In sehr vielen Fällen geben die Zusammensetzungen der letzteren nur einige verschiedene feste Körper an; allein das Auftreten von Mischkrystallen nimmt den Unterschied der Natur der Sache nach fort, und es bleibt nur ein solcher insofern, als unsere theoretischen Betrachtungen bei den flüssigen Lösungen weiter fortgeschritten und jedenfalls besser geprüft sind, als bei den festen Lösungen.

Von der soeben berührten scheinbaren Ungleichartigkeit, welche sich doch in vielen Fällen zeigte, wollen wir doch für unsere Besprechung Nutzen ziehen, indem wir unser Material in diesem Sinne teilen. Wir werden daher hintereinander die Fälle behandeln, wo in der Zusammensetzung der festen Phasen nur sprungweise Änderungen vorkommen (§ 4), und darauf erst die Fälle, wo auch eine stetige Änderung in der chemischen Beschaffenheit der festen Stoffe auftreten kann, mit in den Kreis unserer Betrachtung ziehen (§ 5).

Vorausgehen möge noch eine Bemerkung über neue Annahmen, von denen oben die Rede war, nämlich über den Zustand gelöster Verbindungen in allen Fällen, in welchen bei zwei Salzen XY und ZY nicht die einfache Löslichkeitsabnahme ohne weiteres sich zeigt; diese Bemerkung wird allgemein gelten. Es liegt wohl auf der Hand, welche Annahmen dies sein werden. Wo über diesen Punkt Vermutungen geäussert wurden (und weiter geht man gewöhnlich[1]) nicht), kann man

[1]) Siehe jedoch Le Blanc und Noyes, diese Zeitschr. 6, 385 (1890).



für den abweichenden, aber nicht seltenen Fall von Zunahme der Löslichkeit bei Zusatz eines zweiten Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion immer dieselbe Ursache angegeben finden. Der Grund hierfür wird der sein, dass in der Lösung Verbindungen, eine oder mehrere, der zwei zusammengefügten Salze gebildet werden. Diese Annahme werden wir beibehalten können und zwar nicht ohne Ursache. Denn erstens kann man in Berührung mit bestimmt zusammengesetzten Lösungen in den besprochenen Fällen immer solche Verbindungen in fester Form auffinden, und dann kann man aus Analogie mit den einfachen Gleichgewichten, z. B. zwischen nur einem Salze und Wasser auch hier ein Vorhandensein dieser selben Verbindung unverändert, auch gelöst, in der anderen Phase folgern. Ist es doch eben eine Auffassung, welche sich fortwährend mit mehr Recht in die Gleichgewichtslehre einbürgert, wozu vor allem die scheinbaren Ausnahmen beigetragen haben, dass das Wesen der heterogenen Gleichgewichte eine Wechselwirkung ist zwischen ein und derselben Verbindung in zwei Aggregatzuständen, gasförmig (gelöst), flüssig, fest, indem Moleküldissociation oder -Association nur beim Gleichgewichte im homogenen Systeme möglich ist. Hieran wird immer bei Behandlung von Gleichgewichtsfragen gedacht werden müssen. Für unseren Zweck ist nur die Annahme nötig: eine Verbindung, einfach oder zusammengesetzt, im Gleichgewichte mit einer Lösung, kommt im gleichen Molekularzustande (sie kann aber daneben auch auf andere Weise vorkommen) auch in der Lösung vor.

§ 4.

Mischkrystalle sind ausgeschlossen.

Es ist bekannt, wie aus zwei einfachen Salzen neue Verbindungen sich bilden können, welche zu zwei unterschiedenen Gruppen mit verschiedenem Charakter gehören. Der Unterschied wird erst am Verhalten des neuen Körpers in wässeriger Lösung bemerklich; gehört doch die Einsicht in die Konstitution bei festen Körpern noch zu dem total Unbekannten. Eine aus zwei Salzen XY und ZY entstehende Verbindung XZY_2 kann, um mit Ostwald zu reden, eine komplexe Verbindung oder ein Doppelsalz sein. Als Doppelsalz zerfällt es in Wasser, bis zu einem gewissen Grade jedenfalls in die beiden ursprünglichen Salze und deren Ionen X, Y, Z; bei einem komplexen Salze scheint eine grössere Veränderung stattgefunden zu haben; in Wasser kommen hier ausser der Verbindung selbst neue Ionen vor, z. B. X und ZY_2. Die Beispiele für beide Fälle sind genügend bekannt.

Es muss hier betont werden, dass diese Auffassung von zwei verschiedenen Fällen nicht jede Möglichkeit einzuschliessen scheint. Es ist nämlich eines Falles nicht gedacht worden, wo in der Lösung die zusammengesetzten Molekeln XZY_2 an zwei Gleichgewichten teilnehmen, das eine z. B. mit X- und ZY_2-Ionen, das andere mit XY- und ZY-Molekeln mit ihren Ionen, wobei dann noch aus der Kombination von Z- und ZY_2-Ionen $Z(ZY_2)$-Molekeln vorkommen müssten. (Statt des zweiten Gleichgewichts wird man auch Ursache haben können, ein solches zwischen ZY_2-Ionen einerseits und Y-Ionen mit ZY-Molekeln andererseits anzunehmen, wie thatsächlich geschehen ist.) Jedoch ist diese Möglichkeit im folgenden ausser acht gelassen; es ist sicher, dass sie nicht immer auftritt, sehr wahrscheinlich nicht bei den wahren Doppelsalzen, und bis vor kurzer Zeit würde man sie gewiss nicht bei Lösungen von komplexen Salzen berücksichtigt haben. Nun sind aber von Morgan[1]) aus seinen Untersuchungen mit Lösungen von komplexen Salzen über die Natur der in letzteren herrschenden Gleichgewichte Folgerungen abgeleitet worden, welche mir mit den bekannten Eigenschaften jener Lösungen in Streit zu sein scheinen. Nach Morgan müssen in einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz unter anderem auch CN- und Ferro-Ionen vorkommen; dies stimmt gar nicht mit den analytischen Reaktionen der Lösung, wonach z. B. die Ferro-Ionen mit keiner Reagenz aufzufinden sind. Ein Vorkommen in äusserst minimaler Konzentration selbst bleibt ebensowenig gestattet; wenn eine eingetretene Reaktion mögliche Spuren von Ferro-Ionen fortnahm, so würden sie sofort erneuert werden, wieder reagieren u. s. w. und die Reaktion also nicht ausbleiben können. Es liegen hier Widersprüche vor, welche noch fortgeräumt werden müssen. Auf Grund unserer analytischen Kenntnisse wird man auch jetzt noch die einfachste Annahme über den Gleichgewichtszustand in Lösungen von komplexen Salzen mit totalem Ausschluss anderer Spaltungen oder Kombinationen als eine für viele Fälle geltende betrachten können (vergl. auch Kahlenberg, diese Ztschr. **17**, 577. 1895).

Wir wollen jetzt sehen, was die Theorie uns lehrt über den Verlauf der Löslichkeit einer der zwei Verbindungen, z. B. XY, wenn ZY zugefügt wird und der eine oder der andere Fall auftreten kann, wobei sich herausstellen kann, ob und inwieweit diese Fälle nach dem Löslichkeitsverlauf zu unterscheiden sind.

---

[1]) Diese Zeitschr. **17**, 513 (1895).

A. XZY_2 ist ein Doppelsalz.

Unser Ausgangspunkt ist die gesättigte Lösung von XY; in Lösung kommen also XY-Molekeln, X- und Y-Ionen vor, zusammen ein Gleichgewicht bildend. Nach Zusatz einer (kleinen) Menge von ZY und nach dem Eintritt des neuen Gleichgewichtszustandes sind in der Lösung XY-, ZY- und XZY_2-Molekeln neben X-, Y-, Z-Ionen. Also ist hier wieder ein Gleichgewicht 1. zwischen festem XY und gelöstem XY; 2. zwischen letzterem und X- und Y-Ionen; 3. zwischen ZY und den Z- und Y-Ionen; 4. zwischen XZY_2 und den XY- und ZY-Molekeln. Ein noch so kleiner Zusatz von ZY wird gleichzeitig zwei Wirkungen zur Folge haben; erstens die in § 2 für sich besprochene Löslichkeitsabnahme durch Vermehrung eines der beiden Ionen, und zweitens eine Löslichkeitszunahme infolge der Bildung neuer Moleküle XZY_2, wofür ZY-Molekeln fortgenommen werden, welche wieder auf Kosten der festen Phase neugebildet werden müssen. Es wird im allgemeinen die Kurve der Löslichkeit von XY von ihrem Anfangswerte ohne ZY an, nach Hinzufügen dieses Salzes zuerst fallen und nach Durchgang durch ein Minimum allmählich zu steigen anfangen. Im Spezialfall kann die erste Löslichkeitsabnahme sehr gering werden und selbst fortzufallen scheinen. Es wird dies, wie übrigens die ganze Richtung der Löslichkeitsänderung, von den Dissociationskonstanten der verschiedenen Gleichgewichte abhängen.

Die feste Phase wird im besprochenen Teile der Kurve immer noch XY sein. So lange dies der Fall ist, sind die Gleichgewichte, welche in der Lösung herrschen, folgenden Bedingungen unterworfen (siehe § 2): Nach einem Zusatz von a ZY in der Lösung und dem Eintritt des Gleichgewichts mögen die Konzentrationen der X-, Y-, Z-Ionen resp. durch x, y, z, die der gelösten ZY-Molekeln durch p, die der Doppelmolekel XZY_2 durch q ausgedrückt werden.

$$xy = A^2 d_1^{\,2} \tag{1}$$

$$\frac{p}{zy} = k_2 \tag{2}$$

$$x + z = y \tag{3}$$

$$q + p + z = a \tag{4}$$

$$x + A(1 - d_1) + q = \text{exper.} \tag{5}$$

So lange XY die feste Phase bildet, ist die Konzentration des gelösten XY konstant und auch das Produkt xy; daher Gleichung (1). Gleichung (2) bestimmt das homogene Gleichgewicht zwischen ZY und den Z- und Y-Ionen; das Verhältnis der Konzentrationen ist konstant $= k_2$



und diese Konstante ist durch den Dissociationsgrad bei einer bestimmten Konzentration des reinen Salzes gegeben. Was von der zugefügten ZY-Menge a nicht als solches oder ionisiert anwesend ist, hat zur Doppelsalzbildung gedient; dies giebt Gleichung (4). Das Experiment kann die totalgelöste Menge von XY geben: die Summe von ionisierten, nicht-ionisierten und mit ZY verbundenen Molekel-Konzentrationen: Gleichung (5). Aus diesen fünf Gleichungen mit fünf Unbekannten können letztere berechnet werden; die erhaltenen Werte müssen in einer sechsten Gleichgewichtsbedingung zwischen den Konzentrationen der Doppelsalzmolekeln und der XY- und ZY-Molekeln: $\frac{q}{pA(1-d_1)} = k_3$ für verschiedene Werte von a immer ein konstantes Verhältnis liefern, wodurch dann eine Verifizierung der Theorie möglich sein wird.

Die Sachlage kann jedoch eine andere werden, sobald XY nicht mehr allein die feste Phase bildet, und der weitere Verlauf wird dann von den Umständen abhängig sein. Denn, wenn die hineingebrachte Menge von ZY immer mehr zunimmt, so nehmen auch die in der Lösung vorkommenden Mengen von XZY_2 und ZY-Molekeln zu. Die Lösung kann für eine oder für beide Verbindungen gesättigt werden; wir müssen diese Fälle unterscheiden, weil die Resultate nicht dieselben sind.

1. Zuerst erreichen die ZY-Molekeln ihren Sättigungszustand, und werden also anfangen, sich neben XY aus der Lösung abzuscheiden. In der Gleichgewichtskonstante für $ZY \| Z \times Y$[1]) bleibt jetzt der Zähler und daher auch der Nenner konstant. Dies gilt auch noch für das Gleichgewicht $XY \| X \times Y$ (denn XY gehört doch auch zur festen Phase) und folglich, da XY und ZY nur in konstanten Mengen vorkommen können, ist im Gleichgewicht $XZY_2 \| XY \times ZY$ der zweite Faktor und darum auch der erste konstant. Mit anderen Worten: in der Lösung duldet keiner der Bestandteile Änderung seiner Konzentration, so lange den gegebenen Bedingungen genügt wird, also XY und und ZY zusammen als feste Phasen anwesend sind. Hier gilt wieder, was wir über dieses Resultat mit Hilfe der Phasenregel, s. § 2, anführten. Übrigens hat dieser Fall mit dem dort behandelten sehr viel Übereinstimmung und unterscheidet sich nur durch die Bildung von Doppelsalzmolekeln in der Lösung (nicht daneben). Es wird also nur im Verlauf der Löslichkeitskurve von XY ein Unterschied sichtbar werden — und dies braucht noch nicht einmal immer der Fall zu sein,

[1]) Ich werde diese Schreibweise für das Gleichgewicht zwischen den Molekeln oder Ionen, links und rechts der Trennungslinie, öfters anwenden.



nämlich wenn die feste Abscheidung von ZY schon anfängt, bevor die Kurve ihr Minimum erreicht hat (Fig. 2).

Die fünf oben gegebenen Gleichungen bleiben natürlich auch noch in diesem Endpunkt dieses Kurventeils gültig; nur hat jetzt p sein Maximum erreicht.

Fährt man mit der ZY-Vermehrung fort, so vermehrt dieses feste Salz natürlich nur noch die feste Phase; die Lösung ändert sich nicht mehr. Die Löslichkeitskurve ist nur zu vervollständigen, indem man von gesättigter ZY-Lösung ausgeht, und XY einträgt. Hierbei kann nun dasselbe geschehen, was soeben von ZY bei gesättigter XY-Lösung gesagt wurde. Die ZY-Konzentration nimmt ab, wird später wieder steigen, und vor oder vielleicht auch hinter dem Minimum endet dieser Kurventeil in demselben Punkt, zu welchem die Lösung soeben gelangt war, indem wir von gesättigter XY-Lösung ausgegangen waren. In dem Schnittpunkt ist die Lösung sowohl für XY als für ZY gesättigt.

Auch wäre es noch denkbar, dass, bevor die Sättigung für XY eintritt, auf diesem zweiten Kurventeile die Sättigung für XZY_2 erreicht werden könnte. Es ist jedoch nicht schwer zu beweisen, dass dies nicht möglich ist.

Das Bild dieses Verlaufs wird also durch eine der drei Kurven *a*, *b*, *c* in der Fig. 2 veranschaulicht werden können. Der Lauf von *a* stimmt überein mit der Form der Kurve *a* in Fig. 1; diese Form ist also kein Merkmal für die Abwesenheit von Doppelsalzmolekeln.

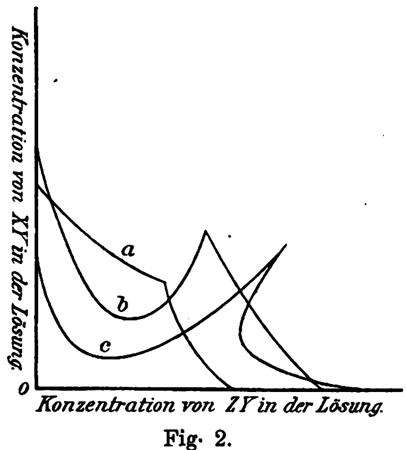


Fig. 2.

Die Gleichgewichtsbedingungen für dieses Stück der Löslichkeitskurve sind dieselben wie für den anderen Ast, mit Verwechslung nur von x und z und den damit zusammenhängenden Grössen; auch müssen die Werte der Unbekannten wieder eine Konstante für das Verhältnis der Konzentrationen der Doppelsalzmolekel und der XY- und ZY-Molekel liefern.

2. Zuerst erreichen die XZY_2-Molekeln ihren Sättigungszustand. Wir gehen wieder von der gesättigten XY-Lösung aus und fügen ZY zu; die Löslichkeit fällt zuerst, dann tritt eine Steigung ein und plötzlich wird jetzt oder schon vor dem Minimum die Sättigung

der Lösung für XZY_2 erreicht. In diesem Punkte (A in Fig. 3) bleibt in der Gleichgewichtskonstante für $XZY_2 \parallel XY \times ZY$ diese selbst und ihr Zähler und auch der Nenner konstant. Aus denselben Gründen muss in der Gleichgewichtskonstante für $XZY_2 \parallel XY \times ZY$ der Nenner konstant sein; dies ist auch mit XY[1]) der Fall; also ist auch ZY konstant. Und hieraus folgt wieder im Gleichgewicht $ZY \parallel Z \times Y$ die Konstanz der Z-Ionen, d. h. alle Konzentrationen in der Lösung sind wieder vollkommen bestimmt. Wiederum gelten noch die fünf Gleichungen von 1°, wobei jedoch in diesem Endpunkt jetzt q sein Maximum erreicht hat. Je mehr ZY zugefügt wird, um so mehr geht festes XY in XZY_2 über; endlich muss alles XY als feste Phase vorhanden sein. In diesem Moment endet die Konstanz von XY und damit auch der Grund für die Unveränderlichkeit der Lösung.

Jetzt tritt die Frage auf, wie von nun an die Kurve ihren Lauf fortsetzen wird, und hierüber lässt sich folgendes ableiten: Die feste Phase ist immer noch XZY_2; also ist in der Gleichgewichtskonstante für $XZY^2 \parallel XY \times ZY$ der Zähler, und daher auch der Nenner konstant. Übrigens kommen natürlich noch die Ionen X, Y, Z mit ihren zwei Gleichgewichten vor. Wenn jetzt neue Mengen des zweiten Salzes eingeführt werden, können wir ohne weiteres nicht sagen, ob ZY selbst hierdurch in der Lösung zunimmt, oder ob die Zunahme vielleicht nur den Ionen Z und Y zu Gute kommt. Scheinbar ist ohne nähere Spezifizierung die Fortsetzung unserer Ableitung in der gegebenen Weise nicht möglich; es lässt sich diese Klippe jedoch umsegeln. Denn wir wissen, dass, so lange XY als feste Phase anwesend ist, deren Menge in undissociiertem Zustande in der Lösung unverändert bleibt und zugleich ein Maximum ist. Vom Augenblick an, wo XY als feste Phase verschwindet, kann also die angedeutete Konzentration nur erstens gleichbleiben, oder zweitens abnehmen. Bleibt die Konzentration von XY unverändert, dann bleibt es auch das Ionenprodukt $X \times Y$. Ebenso ist in den Gleichgewichtskonstanten für $XZY_2 \parallel XY \times ZY$ der Zähler konstant und daher auch ZY und darum auch wieder das Produkt $Z \times Y$; also hat alles in der Lösung konstante Konzentrationen. Dies ist im Widerspruch mit unserer Annahme, dass ZY-Salz in die Lösung gebracht wurde und nur zufällig ist es möglich, dass die Lösung zugleich an XZY_2 und für ZY gesättigt sein würde, worauf wir nicht weiter eingehen wollen.

Die XY-Menge in der Lösung muss also abnehmen und auch durch ihr Gleichgewicht mit dem Ionenprodukt $X \times Y$ dieses letztere.

[1]) Der Kürze wegen lasse ich oft das Wort Konzentration fort.



Im Gleichgewicht $XZY_2 \| XY \times ZY$, mit konstantem Zähler und Nenner der Gleichgewichtskonstante, worin XY abnimmt, muss ZY zunehmen. Und dies führt wieder wegen des Gleichgewichtes $ZY \| Z \times Y$, zu einer Zunahme von $Z \times Y$. Das Produkt $X \times Y$ nimmt ab; $Z \times Y$ nimmt zu; überdies ist immer $Y = X + Z$ und dies ist nur möglich, indem sich X vermindert und Z vermehrt. So finden wir schliesslich, dass sowohl XY wie X abnimmt, mithin also die ganze gelöste XY-Menge.

Fernerhin kann auch diese letzte nicht wieder zu steigen anfangen, wie eine gleichartige Betrachtung in der Art der hier gegebenen[1]) lehrt; wir wissen so von dem Verlauf dieses Kurventeils, dass er ein stetig fallender ist.

Dies kann so lange weiter gehen, bis eine Sättigung an ZY-Molekeln auftritt. Hier entsteht wieder eine sich nicht ändernde Lösung bei weiterer ZY-Zufuhr. Denn XZY_2 und ZY sind konstant, daher auch XY und die Konzentrationen der drei Ionen. Dieser Punkt (*B.* in Fig. 3) kann jetzt aber nicht mehr verlassen werden; alles ZY muss sich weiter neben der Lösung anhäufen. Das Schlussstück der Kurve ist nur allein von der gesättigten ZY-Lösung aus zu durchlaufen; erst findet ZY-Abnahme statt, ein Minimum und danach eine Steigung werden folgen, bis endlich (oder vielleicht auch vor dem Minimum) die Zusammensetzung der Lösung, welche für ZY und XZY_2 zugleich gesättigt ist, erreicht wird.

Die Gleichgewichte in den Lösungen, welchen das Mittelstück der Löslichkeitskurve entspricht und wobei das Doppelsalz XZY_2 die feste Phase bildet, sind durch die folgenden Gleichungen bestimmt. Wir nennen a die zugefügte Menge ZY; x, y, z die Konzentrationen der X-, Y-, Z-Ionen, r und p die der XY- und ZY-Molekeln, q die der XZY_2-Molekeln. Diese letztere ist konstant und hat ihren Maximalwert q_{max}.

$$\frac{r}{xy} = k_1 \tag{1}$$

[1]) Denn 1. Wenn ZY zunimmt, also $Z \times Y$ zunimmt, muss XY abnehmen, also auch $X \times Y$. Mit $Y = X + Z$ giebt dies, dass Z nur zunehmen, und dies wieder, dass X nur abnehmen kann. Also XY-Total muss abnehmen. 2. Wenn ZY und also $Z \times Y$ gleich bleibt, muss auch XY und also $X \times Y$ gleich bleiben. Jetzt muss Z zunehmen, daher Y ab- und X zunehmen. Das kann nicht sein wegen der Gleichung $Y = X + Z$. 3. Wenn ZY und also $Z \times Y$ abnimmt, muss XY und also $X \times Y$ zunehmen. Jetzt muss Z zunehmen, daher Y ab- und X zunehmen. Kann auch nicht sein aus demselben Grund.



$$\frac{p}{zy} = k_2 \qquad (2)$$

$$pr = \text{konst.} \qquad (3)$$

$$x + z = y \qquad (4)$$

$$p + z = \text{konst.} \qquad (5)$$

$$x + r = \text{konst.} \qquad (6)$$

k_1 und k_2 sind die bekannten Dissociationskonstanten von gelöstem XY und ZY. Gleichung (3) ist eine Folge aus $\frac{q_{max}}{pr} = k_3$, in welcher Beziehung k_3 auch schon von früher und q_{max} aus dem Gleichgewicht im Schnittpunkt der beiden Kurventeile bekannt sein kann. Weiter ist $p + r =$ konst. für ein bestimmtes a, weil $a = q_{max} + p + z$; der Wert von $x + r$ (Gleichung 6) ist aus der experimentell zu bestimmenden Totallöslichkeit von XY $x + r + q_{max}$ zu finden. Diese sechs Gleichungen mit fünf Unbekannten bieten Gelegenheit zur Bestimmung der letzteren (z. B. aus Gleichung 1, 2, 3, 5, 6) und zu einem Vergleich von berechneten und gefundenen Werten.

Die drei Kurven von Figur 3 können die verschiedenen Fälle illustrieren.

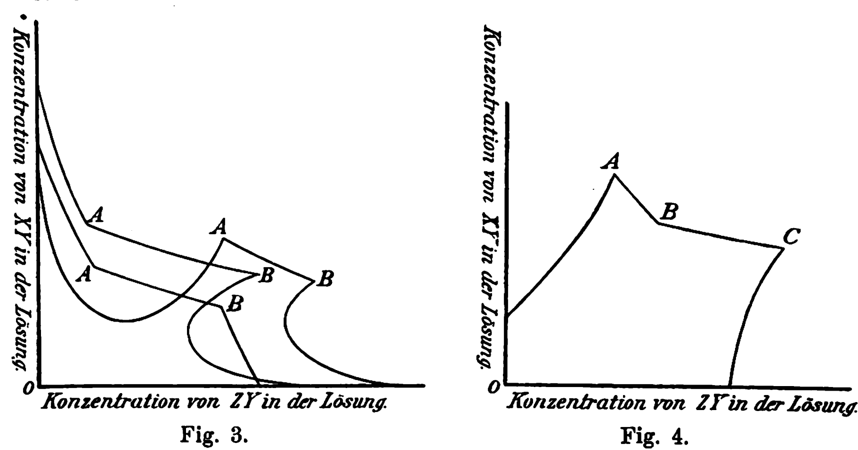


Fig. 3. Fig. 4.

B. $X(ZY_2)$[1]) ist ein komplexes Salz.

Wir fangen wieder mit festem XY neben seiner gesättigten Lösung an und fügen ZY in zunehmenden Mengen hinzu. Es ist leicht einzusehen, was geschehen muss. Die ZY-Molekeln binden XY-Molekeln, die ersten werden wieder aus Z- und Y-Ionen, so lange sie an-

[1]) Zum Unterschied von der Schreibweise XZY_2 für ein Doppelsalz werde ich immer $X(ZY_2)$ für die komplexe Verbindung setzen.

wesend sind, neugebildet und die XY-Fortnahme dauert an, bis alles ZY in komplexe Molekeln (mit ihren teils neuen Ionen) übergegangen ist. Das als solches verschwundene XY kann wieder aus der festen Phase eingeführt werden: die Löslichkeit von XY nimmt im ersten Teil der Kurve, also mit der ZY-Zunahme zu (Fig. 4).

ZY-Molekeln im Gleichgewicht mit ihren Ionen können also hier nicht vorkommen (Unterschied mit A). Nach einer so geringen ZY-Zufuhr, dass XY noch als feste Phase vorkommt, werden wir daher in der Lösung finden können: 1. XY-Molekeln und mit diesen im Gleichgewicht stehend X- und Y-Molekeln; 2. komplexe $X(ZY_2)$-Molekeln im Gleichgewicht mit X- und neuen ZY_2-Ionen. Zwischen den Konzentrationen herrschen bestimmte Beziehungen; nur die von XY ist konstant. Die Gleichgewichtsbedingungen für diesen Fall werden, indem wir x, y, w die Konzentrationen der X-, Y- und ZY_2-Ionen und q die der $X(ZY_2)$-Molekeln nennen und den übrigen Buchstaben die frühere Bedeutung lassen:

$$xy = A^2 d_1{}^2 \tag{1}$$

$$x = y + w \tag{2}$$

$$q + w = a \tag{3}$$

$$x + A(1 - d_1) + q = \text{exper.} \tag{4}$$

Die letztgenannte Relation umschreibt die Totallöslichkeit von XY. Die für jedes a berechneten Werte der Unbekannten müssen einer fünften Gleichung genügen (5) .... $\frac{q}{xw} = k_4$, worin k_4 die Gleichgewichtskonstante für die Ionisation des gelösten $X(ZY_2)$ ist. Bei allmählicher a-Zunahme bleiben diese Gleichungen gültig, bis die erste plötzliche Änderung auftritt, sobald die Konzentration des undissociierten $X(ZY_2)$ ihr Maximum erreicht hat. In diesem Punkt der Löslichkeitskurve (A in Fig. 4) hat also q seinen Maximalwert $q_{\max}$ und wird das komplexe Salz $X(ZY_2)$ sich aus der Lösung abzusondern anfangen. Aus den bekannten Relationen folgt unmittelbar wie früher, dass alle Konzentrationen jetzt konstant sind, so lange die beiden festen Verbindungen neben der Lösung vorkommen. Zufuhr von ZY setzt also fortwährend festes XY in festes $X(ZY_2)$ um. Ist ersteres verschwunden, dann kann erst wieder die Zusammensetzung der Lösung sich ändern. In diesem Augenblicke enthält die Lösung also nur XY-Molekeln bei einer Konzentration $A(1 - d_1)$, $X(ZY_2)$-Molekeln im Maximalgehalt und weiter X-, Y- und ZY_2-Ionen in für die zwei Gleichgewichte genügenden Konzentrationen.

Wird jetzt die ZY-Zufuhr fortgesetzt, so ist auf folgende Weise abzuleiten, welche Änderungen in der Lösung auftreten müssen, indem wir zunächst nur das Gebiet zu betrachten haben, wo nur $X(ZY_2)$ die feste Phase bildet. Das zuerst eingebrachte ZY nimmt XY fort, unter Bildung von komplexen Molekeln, welche sich dann abscheiden müssen. Daher neue Verbindung von X- und Y-Ionen zu XY. Die Totalkonzentration an „X" nimmt daher ab, die Kurve muss sich der ZY-Achse nähern. Auch ist ersichtlich, dass andere Molekeln oder Ionen in der Lösung nicht vorkommen können. So ZY nicht mit seinen Ionen, denn diese würden sich sofort mit XY verbinden; und ebensowenig ist die Umsetzung von ZY mit $X(ZY_2)$ zu $Z(ZY_2)$ und seinen Ionen möglich, da von letzteren Z mit anwesenden Y, ZY und diese wieder mit XY komplexe Molekeln bilden würden. Die Lösung wird sich auf die angegebene Weise ändern müssen, bis die XY-Molekeln total umgesetzt und in die feste Phase übergegangen und damit auch die Y-Ionen verschwunden sind.

Bei fortgesetzter ZY-Vermehrung ist neben dem $X(ZY_2)$ und den X und ZY_2-Ionen auch jetzt nicht jede Kombination möglich. Von den aus der Umsetzung von $X(ZY_2)$ mit ZY gebildeten Molekeln $Z(ZY_2)$ und XY wird ersteres in der Lösung, auch zum Teil in Ionen gespalten, bleiben können (infolge der Abwesenheit von Y-Ionen), XY jedoch sofort wieder als komplexe Molekeln in die feste Phase übergehen, was auch hier wieder Abnahme der X-Konzentration bedingt. Die Annäherung der Kurve an die ZY-Achse wird also auch nach dem vorangehenden Verschwinden von XY weitergehen. Selbstverständlich kann ZY selbst undissociiert auch nicht in der Lösung bleiben, weil damit ein Vorkommen von Y-Ionen zusammengehen muss, was durch die Anwesenheit von X-Ionen aus $X(ZY_2)$ unmöglich ist. Und dieser Grund wird nicht verschwinden; die X-Ionen nehmen zwar allmählich ab, aber ihre Konzentration nähert sich doch nur asymptotisch zu Null. Das hineingebrachte ZY geht also in fortwährend abnehmenden Mengen komplex in die feste Phase über, dient weiter zur Bildung von $Z(ZY_2)$ und seinen Ionen. Es können also in der Lösung nur die zwei Gleichgewichte $X(ZY_2) \parallel X \times ZY_2$ und $Z(ZY_2) \parallel Z \times ZY_2$ vorkommen.

Es lassen sich daher, wie hier auseinandergesetzt wurde, in dem besprochenen Kurvenabschnitt (feste Phase: $X(ZY_2)$) bezüglich Anwesenheit von bestimmten Stoffen in der Lösung zwei Teile unterscheiden, da die Konzentration von XY Null wird und nachher eine neue Atomgruppierung auftritt. Diese beiden Kurventeile (AB und BC in Fig. 4) werden daher nicht allmählich ineinander übergehen, sondern einen

scharfen Schnittpunkt liefern können. Ihre Richtung haben wir schon besprochen.

Die verschiedenen Gleichgewichte werden in diesem letzten Abschnitt mit seinen beiden Teilen an folgende Bedingungen gebunden sein: Auf AB mit den Gleichgewichten $XY \| X \times Y$ und $X(ZY_2) \| X \times ZY_2$

$$\frac{r}{xy} = \frac{A(1-d_1)}{A^2 d_1{}^2}. \quad (1)$$

$$\frac{q_{max}}{xw} = k_4. \quad (2)$$

$$x = y + w. \quad (3)$$

$$a = q_{max} + w. \quad (4)$$

$$r + x + q_{max} = \text{exper.} \quad (5)$$

Hier sind x, y, w die Konzentrationen der X-, Y-, ZY_2-Ionen, r die der XY-Molekeln und die übrigen Buchstaben mit der bekannten Bedeutung. Das erste Glied von Gleichung (5) wird durch das total gelöste „X" gegeben. Da q_{max} die wirkliche Löslichkeit von $X(ZY_2)$ aus der Konzentration bei dem Schnittpunkte mit dem vorangehenden Kurvenast bekannt sein kann, geben z. B. Gleichung (1), (3), (4), (5) vier Gleichungen mit vier Unbekannten x, y, r, w, aus welcher diese gefunden werden können. Der Wert von $x \times w$ (Gl. 2) muss sich hierbei als konstant herausstellen.

Auf BC dagegen die Gleichgewichte $X(ZY)_2 \| X \times ZY_2$ und $Z(ZY_2) \| Z \times ZY_2$.

$$\frac{q_{max}}{xw} = k_4. \quad (1)$$

$$\frac{s}{zw} = k_5. \quad (2)$$

$$x + z = w. \quad (3)$$

$$a = q_{max} + w + s + z. \quad (4)$$

$$x + q_{max} = \text{exper.} \quad (5)$$

Mit den aus den vorigen Gleichungen bekannten q_{max} und k_4 haben wir fünf Gleichungen mit den fünf Unbekannten x, z, w, s und k_5, wovon z. B. die vier ersten aus Gleichung (1), (3), (4), (5) bestimmt in Gleichung (2) ein konstantes k_5 liefern müssen.

Auf dem Endpunkt dieses Kurvenastes hat s seinen Maximalwert s_{max} erreicht und wird sich $Z(ZY_2)$ abzusondern beginnen. Es folgt wieder unmittelbar aus den herrschenden Gleichungen, dass die verschiedenen Konzentrationen unveränderlich sind; die Zusammensetzung der Lösung ist eine bestimmte. Das ZY, das jetzt in die Lösung ge-

bracht wird, muss sich fortwährend als $Z(ZY_2)$ aus der Lösung abscheiden, und ein Weiterschreiten der Kurve nach grösserer ZY-Konzentration ist auf diese Weise nicht möglich.

Beim Studium der Vorgänge, welche sich in der Lösung abspielen müssen, wenn man von gesättigter ZY-Lösung ausgeht und allmählich XY zuführt, um auf diese Weise den noch fehlenden Teil der Löslichkeitskurve einfügen zu können, kommt man zu wohl einigermassen unerwarteten Resultaten. Denn in der ZY-Lösung kann XY undissociiert, nicht unverändert bleiben, sondern muss sich total mit ZY vereinen zu komplexem $X(ZY_2)$ mit seinen X- und ZY_2-Ionen. Mit den überschüssigen Z- und Y-Ionen würden letztere jedoch $Z(ZY_2)$ (mit Z- und ZY_2-Ionen) und wieder XY geben müssen, das sofort wieder in $X(ZY_2)$ übergehen wird, u. s. w. Mit anderen Worten: eine unendlich kleine Menge XY wird die ganze Menge des ZY in $Z(ZY_2)$ und Z- und ZY_2-Ionen umsetzen; und wenn festes ZY im Überschuss anwesend ist, wird die Löslichkeit von ZY unter diesen Umständen übergehen in die von $Z(ZY_2)$ und durch die geringste XY-Menge alles ZY, fest und gelöst, total in $Z(ZY_2)$, fest und gelöst, übergehen.

Die Möglichkeit bleibt übrig, dass im Falle der gesättigten Lösung eines Salzes ZY, das die Eigenschaft hat, mit einem oder anderem XY ein komplexes Salz von der Form $X(ZY_2)$ bilden zu können, vielleicht immer nur vom verdoppelten Salze $Z(ZY_2)$ in beiden Phasen die Rede sein kann[1]). Die Abwesenheit von Y-Ionen wird dies unmittelbar entscheiden können. Auch wird dies sehr wahrscheinlich sein, sobald durch äusserst wenig XY der Betrag an gelöstem ZY eine nur sehr geringe und gleichmässig verlaufende Änderung erfährt. Ist dagegen die ZY-Lösung auch wirklich eine solche, dann wird nach einer so minimen XY-Beifügung die Löslichkeit plötzlich vielleicht selbst ansehnliche Vermehrung oder Verminderung erfahren können. (Die Löslichkeiten von ZY und $Z(ZY_2)$ sind, wenn sie verschieden sind, voneinander unabhängig.)

Der Verlauf der Löslichkeitskurve wird dann von seinem Anfangspunkt (wir nehmen jetzt diejenige, welche zum komplexen Salze $Z(ZY_2)$ gehört) der folgende sein: Wenig XY mit Ionen zu $Z(ZY_2)$ mit Z- und ZY_2-Ionen gebracht, giebt Umsetzung zu $X(ZY_2)$ (mit X- und ZY_2-Ionen) und ZY, welch letzteres mit noch mehr XY sich auch zu $X(ZY_2)$ vereint. Also tritt Fortnahme der $Z(ZY_2)$-Molekeln, welche neugebildet werden müssen, und Zunahme der Löslichkeit von $Z(ZY_2)$ ein; die Kurve weicht mehr und mehr von der XY-Achse ab.

[1]) Vergl. Kistiakowsky, diese Zeitschr. 6, 111 (1890).



Auf dem so, bei zunehmender XY-Einfuhr beschriebenen Kurvenstücke herrschen also die zwei Gleichgewichte $Z(ZY_2) \| Z \times ZY_2$ und $X(ZY_2) \| X \times ZY_2$, bei welchen nur die Konzentration von $Z(ZY_2)$ konstant $= s_{max}$ ist.

Die Gleichgewichtsbedingungen sind:

$$\frac{s_{max}}{zw} = k_5 \quad (1)$$

$$\frac{q}{xw} = k_4 \quad (2)$$

$$x + z = w \quad (3)$$

$$a = q + w + s_{max} + z \quad (4)$$

$$x + q = \text{exper.} \quad (5)$$

Die vier Unbekannten x, z, w, q, aus vier Gleichungen (1, 3, 4, 5) bestimmt, müssen der Gleichung (2) genügen.

Diese Relationen bleiben, so lange die Lösung sich allmählich ändert; dies nimmt ein Ende, wenn die zunehmende Konzentration von $X(ZY_2)$ ihr Maximum erreicht hat. Wir haben dann den Punkt erreicht (C in Fig. 4), bis zu welchem die Kurve der Lösungszusammensetzung von der anderen Seite aus in der Besprechung verfolgt worden war.

§ 5.

Mischkrystalle können auftreten.

Ausgangspunkt ist wieder die gesättigte Lösung von XY. Wird eine gewisse Menge ZY der Lösung zugefügt und wartet man, bis in allen Teilen das Gleichgewicht wiederhergestellt ist, so wird man finden, dass auch ZY neben der Lösung vorkommt. Jedoch nicht als neue Phase[1]), denn mit der gelösten Menge von ZY vermehrt sich die ausgeschiedene immer gleichzeitig. Und dies verträgt sich gar nicht mit einer zweiten festen Phase, welche das ganze Gleichgewicht sofort bestimmen und also nur eine Zusammensetzung der Lösung möglich machen würde, wie schon auseinandergesetzt ist. Es bleibt also nur eine feste Phase, deren Analyse eine sich gleichmässig ändernde Zusammensetzung zeigt; eine Phase, welche in jeder Hinsicht, wie wir jetzt wissen, das Analogon einer flüssigen Lösung ist und wofür van't Hoff daher den Namen „feste Lösung" eingeführt hat. ZY verteilt sich, so scheint es, in das feste XY und in die gesättigte Lösung von XY, in derselben Weise wie Jod sich verteilt, z. B. in Wasser und Schwefel-

---

[1]) Bakhuis Roozeboom, diese Zeitschr. 8, 504 (1891).

kohlenstoff nebeneinander. Sodann wissen wir, wie unter solchen Umständen aus den relativen gelösten Mengen in den zwei Phasen die Molekulargewichte der gelösten Stoffe in den beiden Medien abgeleitet werden können. Nur in den Fällen, wo in einer oder beiden Phasen mehr als eine Art von Molekeln, also noch ein homogenes Gleichgewicht auftritt, wird die Vergleichung der Molekulargewichte nur möglich sein bei Kenntnis dieses Gleichgewichts. Speziell in den Fällen von wässerigen Lösungen neben Mischkrystallen wird man mit der letzten Schwierigkeit zu kämpfen haben.

Hier interessiert uns zunächst nur, wie die verschiedenen Gleichgewichte zusammenhängen müssen. Vor allem müssen wir überlegen, von welchen Molekülarten zur Bildung dieser Gleichgewichte die Rede sein kann in der flüssigen wie in der festen Phase. Über die letztere hat sich Nernst[1]) in einer Nachbetrachtung über Bakhuis Roozebooms Untersuchung über Kalium- mit Thalliumchlorat geäussert; ich kann jedoch mit seinen Überlegungen in einer Hinsicht nicht einverstanden sein. Sicher ist, dass wir in der flüssigen Lösung in Berührung mit Mischkrystallen zweier einfacher Salze die Anwesenheit von Molekeln der beiden Salze und der Ionen, in welche sie zerfallen sind, anzunehmen haben. Das heisst: für jedes Salz herrscht ein homogenes Gleichgewicht, bestimmt, ausser durch Temperatur und Druck, durch die Konzentrationen jener Salze und Ionen. Weiter bietet die feste Phase, die Mischkrystalle, in einer Art auftretend, wie wir uns denken wollen, ein vollkommenes Analogon mit zwei sich ineinander lösenden Flüssigkeiten. Beide Salze sind in gewissen Mengen anwesend; sie liefern zwei heterogene Gleichgewichte mit den nicht ionisierten Salzmolekeln in der umgebenden Lösung. Zwischen den Konzentrationen der beiden Salzmolekelarten in der festen und flüssigen Phase, müssen bestimmte Verhältnisse bestehen, unabhängig von Allem, was weiter in der einen oder der anderen der zwei Lösungen anwesend sein mag. Wenn wir nun auch hier (wie auch Nernst es thut) annehmen, dass auch in der festen Phase (vor allem bei krystallwasserhaltigen Mischkrystallen) eine Trennung in Ionen auftritt, so haben wir auch hier (für jedes Salz) ein neues Gleichgewicht dieser festen Ionen und nichtionisierten Teilchen. Dann kann aber zwischen den Konzentrationen dieser festen und der flüssigen Ionen keine neue unabhängige Beziehung bestehen. Denn aus der Konzentration der einen Kategorie können wir mit Hilfe der verschiedenen Gleichgewichtskonstanten die der anderen

[1]) Diese Zeitschr. 9, 140 (1892).



berechnen, und diese werden nicht auch noch direkt durch Teilungskoëffizienten zusammenhängen können.

Oder einfacher ausgedrückt: Wenn wir x, y, z, resp. x', y', z' die Konzentrationen der X-, Y-, Z-Ionen nennen in der flüssigen, resp. festen Lösung, dann müssen diese den folgenden Bedingungen genügen:

$$xy = k_1; \quad x'y' = k_3$$
$$zy = k_2; \quad z'y' = k_4,$$

wobei k_1 von k_3 und k_2 von k_4 unabhängig sind, während k_1 mit k_2, resp. k_3 mit k_4 zusammenhängen, mittels der Beziehungen zwischen den Konzentrationen der nicht-ionisierten XY- und ZY-Molekeln in beiden Phasen.

Wenn überdies zwischen flüssig- und fest-gelösten Ionen die Teilungskoëffizienten c_1, c_2, c_3 bestehen würden, so würden diese geben:

$$\frac{x}{x'} = c_1; \quad \frac{y}{y'} = c_2; \quad \frac{z}{z'} = c_3.$$

Da zwischen den c's und den k's keine Beziehung besteht, kann dies nicht zugleich gültig sein.

Dies wird jedoch nicht besser, wenn wir mit Nernst (a. a. O. S. 140) annehmen, dass die Ionen sich anders über die zwei Phasen verteilen werden, so dass in der einen Phase ein Überschuss von positiven, in der anderen von negativen Ionen angehäuft bleibt[1]). Denn von einer Beziehung zwischen den Konzentrationen der positiven und negativen Ionen in beiden Phasen, haben wir keinen Gebrauch gemacht, welche Beziehung oben heissen würde $x + z = y$ und $x' + z' = y'$ und welche bei der anderen Ionenverteilung die Form $x + z + x' + z' = y + y'$ haben muss. Bleiben doch auch im letzteren Falle noch die oben gegebenen Beziehungen in Kraft. Mögen auch z. B. relativ mehr Y-Ionen in der einen und $(X + Z)$-Ionen in der anderen Phase vorkommen, so bleiben doch alle gegebenen Konzentrationsbeziehungen wahr, wenn wir für x, y, z, x', y', z' die neuen Werte einführen. Und jetzt vertragen sich diese Relationen ebensowenig miteinander, wie unter der einfacheren Annahme. Es scheint mir dies also, will man auch eine teilweise Dissociation in Ionen in der festen Phase annehmen, der Möglichkeit eines Gleichgewichts zwischen letzteren und den Ionen in der flüssigen Phase zu widersprechen. Sie wird daher hier weiterhin ausser Betracht bleiben.

[1]) Was schon an und für sich erforderlich wäre durch die jedenfalls voneinander unabhängigen und verschiedenen Teilungskoëffizienten der positiven und negativen Ionen in beiden Phasen.



Was weiter die flüssige Phase betrifft, so werden auch hier jedenfalls XY- und ZY-Molekeln mit ihren Ionen vorkommen, doch wird es angemessen sein, wenn wir den Fall so allgemein wie möglich setzen, die Möglichkeit der Bildung von gelösten Doppelsalzmolekeln (nicht von komplexen Verbindungen [1])) anzunehmen, und der Unterschied in der Beschreibung der jetzt auftretenden Umstände von den früheren wird nur dadurch verursacht sein, dass die feste Phase nicht länger die einfache Zusammensetzung hat. Wenn wir es gut überlegen und Analogieschlüsse mit ganz übereinstimmenden Salzen nicht verschmähen, dann sind die Verhältnisse qualitativ sehr wohl zu begreifen.

Wir sagten schon, wie wir ohne Zweifel im Falle von Mischkrystallen neben einer Lösung zwei heterogene Gleichgewichte anzunehmen haben, zwischen beiden Salzen in den festen und den nicht-ionisierten Molekeln in der flüssigen Phase. Mit anderen Worten: die flüssige Lösung ist für beide Salze, die den Mischkrystall bilden, gesättigt. Nur haben wir es hier nicht zu thun mit den beiden normalen Löslichkeiten, wie in dem Falle, wo die festen Körper aus zwei Arten von nebeneinander liegenden Teilen, also aus zwei Phasen, bestehen, sondern hier sind die festen Körper im Falle einer festen Lösung nicht ohne Einfluss aufeinander, speziell nicht bezüglich der beiden Löslichkeiten. Welches ist nun dieser Einfluss? Wir können aus dem, was wir empirisch wissen über Konzentrationsänderungen bei jedem heterogenen Gleichgewicht zwischen zwei Phasen eines Stoffes, wenn ein neuer Stoff in beiden gelöst wird, so auch jetzt schliessen, dass die Löslichkeit eines Salzes, z. B. die Konzentration des nicht-ionisierten XY fortwährend abnimmt, wenn ein fremder Zusatz (z. B. ZY) in der festen Phase in zunehmenden Mengen gelöst wird. Das gilt hier für die beiden Salze; XY und ZY verhalten sich in der festen Phase vollkommen gleichartig und wir haben auch hier durchaus keinen Grund, sie als Lösungsmittel und gelösten Stoff zu unterscheiden. Nur kommen ihre relativen Konzentrationen in der festen Phase wohl in Betracht. Ist relativ wenig ZY in viel XY (fest) gelöst, dann ist relativ die Löslichkeit von XY nur wenig, die von ZY jedoch sehr viel heruntergedrückt.

[1]) Die Bildung von komplexen Molekeln statt Doppelsalzmolekeln in der flüssigen Lösung neben Mischkrystallen braucht nicht berücksichtigt zu werden; sie kann nicht möglich sein. Denn wenn es anders wäre, und wir brächten zu der gesättigten XY-Lösung immer mehr ZY, dann würde sich das zugefügte ZY total zum komplexen Salze umsetzen, daher ZY selbst nicht länger in der Lösung vorkommen. Dies ist aber unmöglich, wenn ZY einen Teil von Mischkrystallen ausmachen soll, da es dann mit gelöstem ZY im Gleichgewicht stehen muss.



Man könnte fragen, ob das in einer wässerigen Salzlösung für eine bestimmte Temperatur bestehende Verhältnis zwischen der Konzentration des festen Salzes und der gelösten Molekel unabhängig von anderen gelösten Stoffen oder festen Phasen unverändert bleibt, wenn in der festen (und dadurch auch in der flüssigen) Phase ein neues Salz gelöst wird. Das würde schon folgen, wenn man genügend Grund zu der Annahme hätte, dass nur die Volumänderung der beiden Phasen infolge der Aufnahme von gewissen Mengen eines anderen Körpers die Löslichkeitsänderung des erstanwesenden Körpers bedingt. Kinetische Betrachtungen können dies wahrscheinlich machen; es wird ein Punkt von einiger Bedeutung sein, sobald quantitative Untersuchungen auf diesem Gebiete die jetzt nur erst qualitativen Betrachtungen werden ersetzen können.

Auf den gegebenen Auffassungen fussend werden wir jetzt wieder systematisch abzuleiten versuchen, welche Änderungen in der flüssigen und der festen Phase auftreten können, wenn zu der gesättigten XY-Lösung immer mehr und mehr ZY hinzugefügt wird. Es werden dabei durch jede noch so kleine ZY-Beifügung Mischkrystalle von einer gewissen Zusammensetzung neben der Lösung gebildet. Die Löslichkeit des XY ist durch die Aufnahme von ZY in der festen Phase vermindert; ferner ist so viel ZY in den Mischkrystallen enthalten, dass die Löslichkeit von ZY, durch den grossen XY-Überschuss sehr stark vermindert, der Konzentration des in der flüssigen Lösung anwesenden ZY entspricht. Je weniger ZY in der festen Phase ist, um so grösser ist die Beeinflussung seiner Löslichkeit durch den wachsenden Überschuss an XY; wenn nicht andere Einflüsse auftreten, so muss bei jedem noch so geringen ZY-Zusatz nicht mehr reines XY, sondern schon ein sehr wenig ZY enthaltendes XY mit der flüssigen Lösung im Gleichgewicht stehen. Da jedoch vermutlich die Auflösung eines festen Stoffes in einem anderen ein Prozess ist, der wahrscheinlich sehr lange Zeit zu seiner Vollendung braucht, und da speziell die erste ZY-Aufnahme nicht leicht eintreten wird, so wird es wohl oft vorkommen, dass bei dem ersten ZY-Zusatz sich nicht sogleich Mischkrystalle bilden. Und so wird der falsche Schein entstehen können, als ob erst bei gewissem Gehalt an ZY in der flüssigen Lösung Mischkrystalle sich bilden können.

Wenn die Zusammensetzung der Mischkrystalle von 100% XY an sich regelmässig nach steigendem Gehalt an ZY ändert, so gehört zu jeder Zusammensetzung eine bestimmte Zusammensetzung der flüssigen Lösung. Die Konzentration der XY-Molekeln in der letzteren nimmt fortwährend ab, wie wir sahen. Betreffs der X-Ionen zeigt sich fol-

gendes: indem die Löslichkeit von XY abnimmt, muss auch das Produkt der X- und Y-Ionenkonzentrationen abnehmen, wie zugleich mit der Konzentration von ZY das Produkt der Z- und Y-Ionenkonzentrationen zunimmt. Mit Hilfe der Beziehung, dass die Summe von X- und Z-Ionen gleich ist den Y-Ionen, kann leicht abgeleitet werden, dass die Konzentration der X-Ionen abnehmen[1]) muss. Und weiter haben wir noch zu berücksichtigen, dass im allgemeinsten Falle, wo auch Doppelsalzmolekeln auftreten, noch ein Gleichgewicht herrscht zwischen jenen und den XY- und ZY-Molekeln andererseits. Die Konzentration von ZY steigt, die von XY nimmt ab. Die Anderung in der Konzentration der XZY_2-Molekeln wird daher im allgemeinen nur eine geringfügige sein und untergeordnet zu derjenigen der Komponenten. Wir haben durch letztgenannten Umstand jedoch nicht mehr die Möglichkeit, um mit Gewissheit die Richtung der Änderung in der Konzentration des Total-X in der Lösung anzugeben. Nur können wir sagen: die Hauptsache ist die Abnahme des gelösten XY- und der X-Ionen, wobei eine nicht undenkbare kleine Zunahme der Doppelsalzmolekeln in den meisten Fällen nur eine untergeordnete Rolle spielen wird; also wird die Löslichkeitskurve in der Richtung der ZY-Achse fallen und zwar fortwährend, oder sie wird ein Minimum haben und wieder ansteigen können. Wenn dann die feste Phase auf regelmässige Weise sich durch fortwährende Bereicherung der Mischkrystalle an ZY ohne Auftreten von etwas neuem vorläufig weiter ändert, dann wird offenbar in dem letztgenannten Falle die Kurve auch noch ein Maximum erreichen, weil sie ohne plötzliche Richtungsänderung sich wieder nach der ZY-Achse umbiegen muss, nachdem die Konzentration der gelösten Doppelsalzmolekeln ihr Maximum überschritten hat und wieder abnimmt, was nicht ausbleiben kann.

Der für einen Teil beschriebene Verlauf kann auf verschiedene Weise fortgesetzt werden: 1. Die schon entstandenen Mischkrystalle vermehren regelmässig ihren Gehalt an ZY bis zu 100 % ZY und gesättigter ZY-Lösung. 2. Bei einer gewissen Zusammensetzung der Lösung und der Krystalle kann plötzlich eine neue Art von Mischkrystallen aufzutreten anfangen, welche weiter ihre Zusammensetzung wieder regelmässig ändert. Dies wird sich noch wiederholen können und wieder bei 100 % ZY und gesättigter ZY-Lösung enden. 3. Doppelsalze (eine oder mehrere Arten) kommen zur Absonderung.

[1]) Wenn x, y, z die Konzentrationen der X-, Y-, Z-Ionen sind, so haben wir: xy nimmt ab, zy nimmt zu. Nimmt nun x zu, dann muss y ab- und z zunehmen, und dies stimmt nicht mit $x + z = y$.



Für diese Fälle noch folgendes:

1. In der flüssigen Lösung nimmt fortwährend der Gehalt an ZY-Molekeln zu, in den Mischkrystallen auch; die Konzentration des XY in der festen Lösung vermindert sich daher immer mehr, und folglich auch die damit im Gleichgewicht stehende Konzentration der XY-Molekeln in der flüssigen Lösung. In jedem Augenblicke sind in der Lösung also drei Gleichgewichte: $XY \| X \times Y$, $ZY \| Z \times Y$ und möglicherweise $XZY_2 \| XY \times ZY$. Die Doppelsalzmolekeln kommen nicht zur Sättigung. Durch weitergehende Zuführung von ZY nähert sich die Lösung natürlich immer mehr und mehr der gesättigten ZY-Lösung. Es folgt hieraus, wie schon bemerkt, dass die Konzentration der womöglich vorkommenden XZY_2-Molekeln von Null an erst steigt, aber später wieder fällt, indem sie auch am Ende sich wieder der Null nähern muss.

Die Gleichgewichtsgleichungen bei Anwesenheit der Mischkrystalle sind (die Buchstaben haben die frühere Bedeutung):

a) Ohne Bildung von Doppelsalzmolekeln
$$\begin{cases} \frac{r}{xy} = k_1; & \frac{p}{zy} = k_2 \\ a = p + z; & x + r = \text{exper.} \end{cases}$$

b) Mit Bildung von Doppelsalzmolekeln
$$\begin{cases} \frac{r}{xy} = k_1; & \frac{p}{zy} = k_2; & \frac{q}{rp} = k_3 \\ a = p + z + q; & x + r + q = \text{exper.} \end{cases}$$

Es giebt hier keine konstanten Zähler oder Nenner mehr.

Die Form der Zusammensetzungskurve der flüssigen Lösung wurde schon im vorangehenden angedeutet. Was vom ersten Stück der Kurve gesagt wurde, ist auch auf den Teil in der Nähe der ZY-Achse anwendbar. Figur 5 giebt einige Beispiele der hieraus abzuleitenden Möglichkeiten. Werden keine Doppelsalzmolekeln in der flüssigen Lösung gebildet, dann muss die Kurve etwa wie *a* aussehen. Ist dies aber wohl der Fall, dann wie *a*, *b* oder *c*.

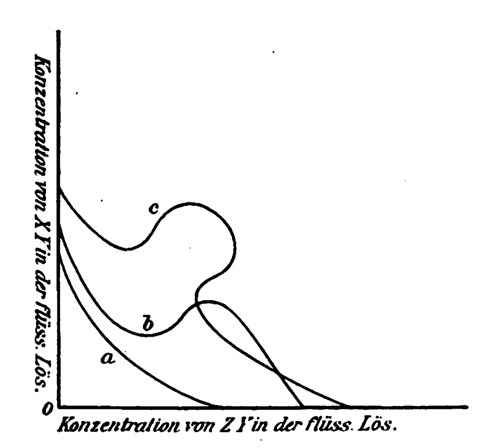


Fig. 5.

2. Indem flüssige und feste Lösungen regelmässig ihre Zusammensetzungen ändern, kann es vorkommen, dass bei einem bestimmten XY- und ZY-Gehalte der flüssigen Lösung eine neue Art von Mischkrystallen mit dieser im Gleichgewicht stehen kann. Man bedenke nur, dass zu jeder Gruppe von Mischkrystallen (von z. B. bestimmter Krystallform) eine Reihe von Lösungen, graphisch darstellbar durch eine bestimmte Kurve, gehört. Schneiden sich zwei solche Kurven, dann ist die erwähnte Möglichkeit vorhanden. Wird die Änderung der flüssigen Lösung fortgesetzt, dann muss sie vom Schnittpunkt an die eine oder die andere Kurve entlang gehen, nur die eine oder die andere Gruppe der Mischkrystalle kann auftreten; auch werden leicht wieder labile Zustände vorkommen können. Was die Zusammensetzung der beiden Mischkrystallarten im Schnittpunkte angeht, so ist folgendes zu bemerken: Wenn die erste Reihe von $100\,^0/_0\ XY$ und $0\,^0/_0\ ZY$ auf $a\,^0/_0\ XY . b\,^0/_0\ ZY$ gekommen ist und die Zusammensetzung der neuen, mit ein und derselben Lösung im Gleichgewicht stehenden Krystalle $a'\,^0/_0\ XY . b'\,^0/_0\ ZY$ ist, dann kann noch $a' >$ oder $< a$ sein. Bei weiterem Zusatz steigt b', und so ist der Fall nicht ausgeschlossen, wenn $a < a'$, dass bei den neuen Krystallen wieder die Zusammensetzung $a\,^0/_0\ XY . b\,^0/_0\ ZY$ erreicht wird, also eine „negative Lücke“ zwischen den Zusammensetzungen der beiden Mischkrystallreihen[1]) existiert. Das wird ein Fall von Isomerie bei Mischkrystallen sein, wovon wahrscheinlich noch keiner beobachtet ist.

Für jede Serie von flüssigen Lösungen, welche zu einer zusammengehörenden Reihe von Mischkrystallen gehört, gilt ein Satz von Gleichungen wie unter 1.; nur hat in jedem Satze jedesmal der Zähler in Gleichung (1) und auch in Gleichung (2) einen anderen Wert. Möglicherweise sind in der flüssigen Lösung auch jetzt wieder Doppelsalzmolekeln gebildet. Die Löslichkeitskurve besteht jetzt aus zwei Stücken (oder aus mehreren, wenn mehr als zwei Gruppen von Mischkrystallen existieren), welche einander scharf schneiden. Minima und Maxima sind wieder möglich wie oben bei 1. Siehe Fig. 6 für einige

Konzentration von XY in der flüss. Lös.
Konzentration von ZY in der flüss. Lös.

Fig. 6.

[1]) Vergl. Bancroft, The Phase Rule, S. 211. Fig. IIIb.

denkbare Fälle; *a*, *b*, *c*, *d* wenn Doppelsalzmolekeln in der Lösung vorkommen, *a*, wenn dies nicht der Fall ist.

3. Anfangs derselbe Verlauf, wie unter 1. und 2.: Auftreten von Mischkrystallen, vielleicht von mehreren Reihen; in der flüssigen Lösung Abnahme der XY-Konzentration und der X-Ionen; Bildung von XZY_2-Molekeln und dadurch eine entgegenwirkende Zunahme des gelösten X, ganz wie unter 1. und 2. Auch gelten hier dieselben Gleichgewichtsgleichungen in der Lösung, wie unter 1b angegeben. Eine Unstetigkeit tritt aber hier im regelmässigen Verlaufe auf, sobald die zunehmende Konzentration der XZY_2 bis zur Sättigung gestiegen ist, wobei es sich fest neben den dann bestehenden Mischkrystallen abscheiden wird. So lange dies der Fall ist, ist die Konzentration von XZY_2 und daher auch das Produkt der gelösten XY- und ZY-Molekeln konstant. Geht nach diesem Augenblicke, vom ersten Auftreten vom Doppelsalze an, die ZY-Zufügung noch weiter, dann wird die Löslichkeitskurve der Mischkrystalle, mit stets sich ändernden Mischkrystallen daneben, nicht weiter durchlaufen werden können, so lange Doppelsalz anwesend ist. Denn es muss doch zu jeder Zusammensetzung der Mischkrystalle eine bestimmte Konzentration der XY- und der ZY-Molekeln in der flüssigen Lösung gehören, und von diesen würde doch im allgemeinen das Produkt einen bestimmten, von dem geforderten verschiedenen Wert haben. Hieraus folgt, dass jetzt auch die Mischkrystalle neben dem Doppelsalze ihre Zusammensetzung nicht ändern können und also auch die Konzentration der XY- und ZY-Molekeln in der flüssigen Lösung dieselbe bleiben muss; d. h. die Lösung hat eine bestimmte unveränderliche Zusammensetzung, so lange Doppelsalz und Mischkrystalle anwesend sind.

Was muss dann wohl geschehen, wenn mehr ZY in die Lösung gebracht wird? Es kann darin nicht bleiben, weil das Produkt $XY \times ZY$ dann zu gross werden würde; daher wird es sich mit einem Teil des XY als XZY_2 abscheiden. Auf Kosten der Mischkrystalle wird die Änderung in der Lösung wieder so rückgängig gemacht werden, dass das Produkt wieder dasselbe wird. Dies kann nicht geschehen, indem nur XY in die Lösung geht; dann würden nämlich die Mischkrystalle ärmer an XY und reicher an ZY geworden sein, und mit diesen würde nur eine bestimmte Lösung im Gleichgewicht stehen können, bei welcher das Produkt der XY- und ZY-Konzentrationen nicht zufällig das Erforderte sein würde. Es muss also von den Mischkrystallen im ganzen etwas in Lösung gehen und die Quantität wird von den gegebenen Bedingungen in den Konzentrationen reguliert werden. Da die Lösung

selbst unverändert bleibt, ist nur Übergang von Mischkrystallen in festes Doppelsalz die Folge der ZY-Zufuhr. Dies wird nur möglich sein, wenn die Mischkrystalle reicher (die relative Zusammensetzung in Molen XY und ZY und nicht in Prozenten ausgedrückt) an XY sind als das Doppelsalz. Der entgegengesetzte Fall ist unmöglich.

Der besprochene Übergang hört auf, wenn die Mischkrystalle verschwunden sind. Dann sind wir freilich auf schon früher (§ 4, A, 2.) behandeltem Gebiete. Fest nur Doppelsalz; in der Lösung XY-, ZY-, XZY_2-Molekeln, X-, Y-, Z-Ionen. Weitere ZY-Zufuhr muss jetzt, wie damals, aus denselben Gründen Abnahme der Totalkonzentration des XY zur Folge haben, und die Kurve muss nach der ZY-Achse zu fallen. So kann auch jetzt, mit denselben Beziehungen zwischen den Konzentrationen der verschiedenen gelösten Molekeln oder Ionen, der weitere Verlauf wieder ganz wie früher sein: Abscheidung von festem ZY (vielleicht erst noch von einem oder mehreren anderen Doppelsalzen) neben einer Lösung mit fester Zusammensetzung und Abschliessung der Kurve bei der gesättigten ZY-Lösung. Dagegen können wir uns nun auch noch eine andere Zustandsänderung denken. Die Kurve kann sich an die ZY-Achse ebenso wie an die XY-Achse anschliessen, indem die Kurve der Lösungen neben Doppelsalz von einer neuen Kurve der Lösungen neben Mischkrystallen geschnitten werden kann. Diese Lösungen entstehen dann, wenn wir von gesättigter ZY-Lösung ausgehen und XY zufügen. Die Mischkrystalle können derselben Reihe angehören, welche in der Nähe der gesättigten XY-Lösung auftrat; oder sie können zu einer neuen von der anderen unabhängigen Reihe gehören. Das letzte Stück der Isotherme kann auch wieder verschiedenen Lauf haben bis an den Schnittpunkt mit der „Doppelsalzkurve“: immer nach der XY-Achse fallend oder erst fallend, dann wieder steigend, bis Sättigung für die Doppelsalzmolekeln erreicht ist. Aus dem letzten Grunde kann von einem nochmaligen Fallen nach der XY-Achse nicht die Rede sein, weil dies nur durch erneuerte Abnahme der Konzentration der gelösten XZY_2-Molekeln würde geschehen können.

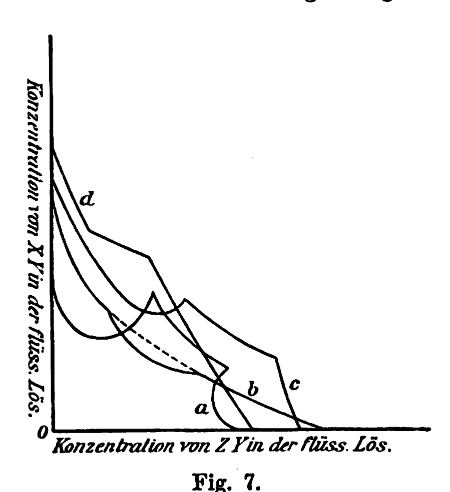


Fig. 7.

Von Isothermen für diesen Fall giebt Fig. 7 verschiedene Beispiele. Das Mittelstück gehört immer zu Lösungen mit Doppelsalz (nur das Vorkommen von einem solchen ist angenommen). Die Seitenkurven bei *a*, *c*, *d* können sowohl gelten für den Fall, dass bei beiden Mischkrystalle die feste Phase bilden, oder dass an einer Seite Mischkrystalle an der anderen die eine Komponente als solche auftreten. Daher die Übereinstimmung mit den Kurven von Fig. 3. Die Kurve *b* giebt eine Darstellung der Lösungen neben Mischkrystallen einer Art, mit Unterbrechung durch ein Kurvenstück für Doppelsalz als feste Phase.

Die hier gegebenen Betrachtungen lassen sich erweitern durch Fortnahme einiger einschränkenden Bedingungen, von denen ausgegangen wurde. Vor allem sind jedoch Experimentaluntersuchungen über die hier skizzierten Vorgänge erwünscht.

Breda,
Chem. Laboratorium der Königl. Militär-Akademie,
September 1897.

Ueber eine Fehlerquelle bei der Bestimmung der Dissociationswärmen von Elektrolyten[1]).

Von

J. J. van Laar.

1. Bekanntlich gilt bei der elektrolytischen Dissociation gelöster Körper die Beziehung

$$\frac{\left(\overset{+}{c}_2\right)^{\overset{+}{\nu}_2}\left(\overset{-}{c}_2\right)^{\overset{-}{\nu}_2}}{c_1}=K_1, \tag{1}$$

wo $\overset{+}{c}_2$ die Konzentration des positiven Ions, $\overset{-}{c}_2$ die des negativen Ions, c_1 die der nicht-dissociierten Moleküle und $\overset{+}{\nu}_2$ und $\overset{-}{\nu}_2$ die Anzahl der bei der Dissociation auftretenden Ionen sind.

Nun ist weiter

$$c_1=\frac{(1-\alpha)m}{(1+\beta)n};\quad \overset{+}{c}_2=\frac{\overset{+}{\nu}_2\,\alpha m}{(1+\beta)n};\quad \overset{-}{c}_2=\frac{\overset{-}{\nu}_2\,\alpha m}{(1+\beta)n},$$

wenn m die ursprüngliche Molekülzahl der gelösten Substanz (also ohne Dissociation gedacht), n die ursprüngliche Zahl der Doppelmoleküle des Lösungsmittels (wiederum ohne Dissociation gedacht), α der Dissociationsgrad der gelösten Substanz, und β derjenige des Lösungsmittels ist.

Setzt man dann wie gewöhnlich $\frac{m}{n}=c$, so wird

$$c_1=\frac{(1-\alpha)c}{1+\beta};\quad \overset{+}{c}_2=\frac{\overset{+}{\nu}_2\,\alpha c}{1+\beta};\quad \overset{-}{c}_2=\frac{\overset{-}{\nu}_2\,\alpha c}{1+\beta},$$

und es kann für (1) geschrieben werden

$$\frac{\alpha^{\nu_2}}{1-\alpha}c^{\nu_2-1}=\frac{K_1}{\left(\overset{+}{\nu}_2\right)^{\overset{+}{\nu}_2}\left(\overset{-}{\nu}_2\right)^{\overset{-}{\nu}_2}}(1+\beta)^{\nu_2-1},$$

wenn noch $\overset{+}{\nu}_2+\overset{-}{\nu}_2=\nu_2$ gesetzt wird.

---

[1]) Dieser Aufsatz war im Jahre 1895 schon niedergeschrieben, jedoch längerer Krankheit zufolge bis jetzt unveröffentlicht geblieben.

Gewöhnlich wird jedoch c durch $\frac{1}{fV}$ ersetzt, wo f bei Wasser $= \frac{1000}{36} = 27{\cdot}78$ ist. (Denn es sind in V Liter $= 1000\,V$ g Wasser ursprünglich $\frac{1000\,V}{36}$ g-Doppelmoleküle, so dass, wenn 1 g-Mol Substanz in V Liter gelöst sind, die Konzentration $c = \frac{1}{\frac{1000}{36}V}$ ist.) Man bekommt alsdann

$$\frac{\alpha^{\nu_2}}{(1-\alpha)\,V^{\nu_2-1}} = \frac{f^{\nu_2-1}}{\left(\overset{+}{\nu_2}\right)^{\overset{+}{\nu_2}}\left(\overset{-}{\nu_2}\right)^{\overset{-}{\nu_2}}}\,K_1\,(1+\beta)^{\nu_2-1} = K_1', \tag{2}$$

wo dann K_1' die gewöhnliche Ostwaldsche oder Rudolphische Konstante ist.

2. Nun ist die Dissociationswärme q_1 zu berechnen aus

$$q_1 = RT^2\,\frac{\partial \log K_1}{\partial \tau} = RT^2\,\frac{d \log K_1}{d\tau},$$

wenn $\frac{\partial}{\partial\tau}$ durch $\frac{d}{d\tau}$ ersetzt wird, da bei verdünnten Lösungen K_1 immer von c, α und β unabhängig vorausgesetzt werden kann, so dass der partielle Differentialquotient durch den totalen[1]) ersetzt werden kann.

Doch da aus (2) hervorgeht

$$\log K_1 = \log K_1' + \log \frac{\left(\overset{+}{\nu_2}\right)^{\overset{+}{\nu_2}}\left(\overset{-}{\nu_2}\right)^{\overset{-}{\nu_2}}}{f^{\nu_2-1}} - (\nu_2 - 1)\log(1+\beta),$$

und β eine Funktion von τ ist, so ist auch

$$\frac{d \log K_1}{d\tau} = \frac{d \log K_1'}{d\tau} - (\nu_2 - 1)\,\frac{d \log(1+\beta)}{d\tau},$$

und es wird

$$q_1 = RT^2\left\{\frac{d \log K_1'}{d\tau} - (\nu_2 - 1)\,\frac{d \log(1+\beta)}{d\tau}\right\},$$

oder mit
$$A = \frac{2}{1+\beta},$$

wo A der sogenannte Associationsfaktor ist:

$$q_1 = RT^2\left\{\frac{d \log K_1'}{d\tau} + (\nu_2 - 1)\,\frac{d \log A}{d\tau}\right\} \tag{3}$$

[1]) Bei Erwärmungen hat man es in der Praxis selbstverständlich immer mit totalen Differentialquotienten zu thun.

und nicht einfach $$q_1 = RT^2 \frac{d \log K_1'}{d\tau},$$
wie bis jetzt immer gesetzt wurde.

Der gemachte Fehler liegt offenbar hierin: Die ursprüngliche Konstante der Formel (1), dessen partieller (oder totaler) Differentialquotient nach τ, nämlich $\frac{d \log K_1}{d\tau}$, $\frac{q_1}{RT^2}$ liefert, ist durch Einsetzungen verschiedener Art in die neue Konstante K_1' der Formel (2) übergegangen, welche ausser K_1 und einigen anderen indifferenten Grössen den Faktor $(1+\beta)^{\nu_2-1}$ enthält, welcher eben so gut wie K_1 Funktion von τ ist, und folglich berücksichtigt werden soll.

Auch kann man folgendermassen die Sache deutlich machen: Bei Erwärmung der Lösung wird nicht nur der Dissociationsgrad α der gelösten Substanz geändert, sondern auch der Dissociationsgrad des Lösungsmittels β. Es entsteht dadurch eine geänderte totale Molekülzahl, und es werden die Konzentrationen $\overset{+}{c_2}$, $\overset{-}{c_2}$ und c_1 alle geändert. Folglich ändert sich α nicht allein durch die Temperaturänderung, sondern auch sekundär durch die von dieser Temperaturänderung bedingten Konzentrationsänderungen.

Dass das Korrektionsglied mit $\frac{d \log A}{d\tau}$ einen erheblichen Einfluss hat, geht wohl genügend hervor aus den von Arrhenius u. a. gefundenen Zahlenwerten für $RT^2 \frac{d \log K_1'}{d\tau}$ (was man früher für q_1 hielt).

So wurde z. B. gefunden[1]) (zwischen 15° und 52°):

bei KCl	$RT^2 \frac{d \log K_1'}{d\tau} = -364$ g-Kal.
„ KNO_3	„ „ $= -140$ „
„ C_2H_5COOH	„ „ $= -660$ „
„ $CH_3.COOH$	„ „ $= -420$ „

während aus den Versuchen von Ramsay (s. w. u.) hervorgeht, dass das Glied $RT^2 \frac{d \log A}{d\tau}$ bei Wasser von 35° -364 g-Kal. beträgt, somit von der nämlichen Grössenordnung wie obige Zahlen. Der bei KCl gemachte Fehler beträgt zufälligerweise gerade 100%!

3. Drücken wir jetzt zur bequemeren Berechnung von q_1 noch $\frac{d \log K_1'}{d\tau}$ in $\frac{d \log \alpha}{d\tau}$ aus. Aus (2) geht hervor:

$$\nu_2 \log \alpha - \log (1-\alpha) - (\nu_2 - 1) \log V = \log K_1',$$

[1]) J. J. van Laar, Die Thermodynamik in der Chemie, Seite 150—152.



somit durch totale Differenzierung nach τ:

$$\frac{\nu_2 - (\nu_2 - 1)\alpha}{\alpha(1-\alpha)}\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{d \log K_1'}{d\tau}.$$

Die Gleichung (3) kann demnach geschrieben werden:

$$q_1 = \frac{\nu_2 - (\nu_2 - 1)\alpha}{1-\alpha} RT^2 \frac{d \log \alpha}{d\tau} + (\nu_2 - 1) RT^2 \frac{d \log A}{d\tau}, \quad (4)$$

wo $\frac{d \log \alpha}{d\tau}$ berechnet werden kann aus $\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$, nämlich

$$\frac{d \log \alpha}{d\tau} = \frac{d \log \mu_v}{d\tau} - \frac{d \log \mu_\infty}{d\tau}.$$

Nun fand Arrhenius[1]) z. B. bei KCl (in 0·1-norm. Lösung):

18°	$\log^{10} \mu_v = \log^{10} 1047 = 3{\cdot}01995$	$\log^{10} \mu_\infty = \log^{10} 1210 = 3{\cdot}08279$
52°	„ $= \log^{10} 1860 = 3{\cdot}26951$	„ $= \log^{10} 2167 = 3{\cdot}33586$
	$\Delta = 0{\cdot}24956$	$\Delta = 0{\cdot}25307$

Es ist folglich

$$\frac{d \log^{10} \alpha}{d\tau} = -\frac{0{\cdot}00351}{34} = -0{\cdot}0001032.$$

Mit $\nu_2 = 2$ und $\alpha_{35} = 0{\cdot}862$ wird dann weiter

$$\frac{2-\alpha}{1-\alpha} = 8{\cdot}25,$$

folglich bei 35° nach (4):

$$q_1 = -8{\cdot}25 \times 2 \times (308{\cdot}2)^2 \times 2{\cdot}3026 \times 0{\cdot}0001032 - 364$$

oder

$$q_1 = -364 - 364 = -728 \text{ g-Kal.}$$

4. Wie wurde nun aus den Versuchen Ramsays der oben angegebene Wert von $RT^2 \frac{d \log A}{d\tau}$ von mir berechnet?

Bei der Dissociation des Lösungsmittels (Doppelmoleküle in einfache) gilt die Gleichung

$$\frac{c_4{}^2}{c_3} = K_2, \quad (5)$$

wenn c_4 die Konzentration der einfachen Moleküle, c_3 die der doppelten Moleküle ist. Nun ist

$$c_4 = \frac{2\beta}{1+\beta} \qquad c_3 = \frac{1-\beta}{1+\beta},$$

[1]) Diese Zeitschr. 4, 96; 9, 339.

demnach
$$\frac{\beta^2}{1-\beta^2} = {}^1/_4 K_2 = K_2'. \tag{6}$$
Weiter ist
$$\frac{\partial \log K_2}{d\tau} = \frac{d \log K_2}{d\tau} = \frac{d \log K_2'}{d\tau} = \frac{q_2}{RT^2},$$
wenn K_2 nur Funktion von τ ist, so dass wiederum statt $\frac{\partial}{\partial\tau}$ kann gesetzt werden $\frac{d}{d\tau}$. Ist dann weiter q_2 als unabhängig von τ anzusehen, so wird
$$\log K_2' = -\frac{q_2}{RT} + C,$$
oder mit Briggsschen Logarithmen allgemeiner
$$\log^{10} K_2' = -\frac{x}{T} + y.$$

Nun fand Ramsay[1]) bei Wasser für $A = \frac{2}{1+\beta}$:

$t = 0°$	$A = 1{\cdot}707$	$\beta = 0{\cdot}172$
20	1·644	0·217
40	1·582	0·264
60	1·523	0.313
80	1·463	0·367
100	1·405	0·424
120	1·346	0·487
140°	1·289	0·551

Aus diesen Werten berechnete ich
$$x = 839{\cdot}8 \qquad y = 1{\cdot}558,$$
so dass
$$\log^{10} \frac{\beta^2}{1-\beta^2} = \log^{10} K_2' = -\frac{839{\cdot}8}{T} + 1{\cdot}558. \tag{7}$$
Werden dann mittels dieser Formel die Werte für β und A zurückberechnet, so finde ich

$t = 0°$	$A = 1{\cdot}707$	$\beta = 0{\cdot}172$
20	1·644	0·217
40	1·582	0·264
60	1·523	0·313
80	1·468	0·363
100	1·418	0·411
120	1·373	0·457
140	1·332	0·502

Die Übereinstimmung mit den von Ramsay gefundenen Werten ist bis auf 100° eine fast vollkommene. Oberhalb 100° sind die „be-

[1]) Diese Zeitschr. 15, 115.



rechneten" Werte von β alle etwas zu niedrig. Doch muss man bedenken, dass oben q_2 als von τ unabhängig vorausgesetzt wurde, was wohl nicht der Fall sein wird.

Aus (7) geht durch Differenzierung nach τ sogleich hervor:

$$0{\cdot}4343 \frac{q_2}{RT^2} = \frac{839{\cdot}8}{T^2},$$

so dass, da R in g-Kal. $= 2$:

$$\underline{\underline{q_2 = 3867 \text{ g-Kal.},}}$$

ein nicht allzu geringer Wert.

Jetzt können wir aus $\frac{\beta^2}{1-\beta^2} = K_2'$ oder

$$2 \log \beta - \log(1-\beta^2) = \log K_2'$$

den Wert von $RT^2 \frac{d \log A}{d\tau}$ berechnen. Es ist nämlich durch totale Differenzierung nach τ:

$$\frac{2}{\beta(1-\beta^2)} \; \frac{d\beta}{d\tau} = \frac{q_2}{RT^2},$$

während

$$\frac{d \log A}{d\tau} = -\frac{d \log(1+\beta)}{d\tau} = -\frac{1}{1+\beta} \; \frac{d\beta}{d\tau} \qquad \left(\text{da } A = \frac{2}{1+\beta}\right),$$

so dass

$$\underline{\underline{RT^2 \frac{d \log A}{d\tau} = -\frac{\beta(1-\beta)}{2} q_2.}} \tag{8}$$

So ist z. B. bei $\underline{\underline{20^0}}$, wo $\beta = 0{\cdot}217$, $RT^2 \frac{d \log A}{d\tau} = -\underline{\underline{328}}$ g-Kal.; und bei $\underline{\underline{35^0}}$, wo $\beta = 0{\cdot}252$, $= -\underline{\underline{364}}$ g-Kal.

5. Rekapitulierend, können wir demnach sagen: Zur Bestimmung der Dissociationswärmen von in Wasser gelösten Elektrolyten soll immer die Formel (4) benutzt werden, nämlich

$$q_1 = \frac{\nu_2 - (\nu_2 - 1)\alpha}{1-\alpha} RT^2 \frac{d \log \alpha}{d\tau} + (\nu_2 - 1) RT^2 \frac{d \log A}{d\tau},$$

wo $RT^2 \frac{d \log A}{d\tau}$ nach (8) zu berechnen ist, und dessen Wert bei $20^0 = -328$, bei $35^0 = -364$ g-Kal. beträgt. Vernachlässigung des Gliedes mit $\frac{d \log A}{d\tau}$ giebt Fehler von 100% und mehr.

Was früher für q_1 gehalten wurde, nämlich $\frac{\nu_2 - (\nu_2 - 1)\alpha}{1-\alpha} RT^2 \frac{d \log \alpha}{d\tau}$, war nicht q, sondern $q_1 - (\nu_2 - 1) RT^2 \frac{d \log A}{d\tau}$, oder nach

(8) $= q_1 + (\nu_2 - 1)\frac{\beta(1-\beta)}{2} q_2$. Und es muss daher dieser fremde Teil mit q_2 von den früher gefundenen Werten abgezogen werden.

Nach Ostwald ist ν_2 bei binären Elektrolyten $= 2$ zu setzen, nach Rudolphi jedoch bei stark dissociierten Körpern $= 1^1/_2$. Hätten wir in 3. bei der Berechnung von q_1 bei KCl $\nu_2 = 1^1/_2$ genommen, so wäre $\frac{1^1/_2 - {}^1/_2\,\alpha}{1-\alpha} = 7{\cdot}75$ gewesen und q_1 statt -364 $-364 =$ $-\underline{\underline{728}}$ g-Kal., $= -342 - {}^1/_2 \times 364 = -\underline{\underline{524}}$ g-Kal. ausgefallen. Der Unterschied zwischen -728 und -524 ist gross genug, um eine Entscheidung auf anderem Wege möglich zu machen. Ich gedenke auf diesen Gegenstand in einem späteren Aufsatz noch zurückzukommen.

Utrecht 1895, und 10. November 1897.

Gleichgewichte in den Systemen Aether-Wasser und Aether-Wasser-Malonsäure.

Von

E. A. Klobbie.

(Mit 8 Figuren im Text.)

Schreinemakers hat in seiner ersten theoretischen Abhandlung über Gleichgewichte bei Systemen von drei Komponenten[1]) die einfachsten Fälle eingehend besprochen. In seiner zweiten Abhandlung[2]) erwähnte er gelegentlich noch einmal kurz die verschiedenen Fälle und kündigte meine von ihm veranlasste heutige Publikation an.

Nicht immer lässt es sich voraussehen, zu welchem speziellen Falle ein bestimmtes System führen werde; doch giebt es hin und wieder Systeme, wo schon wenige Versuche ein ungefähres Bild der Isotherme und der Binodalkurve ergeben können.

Zum Beispiel ist bekannt[3]), dass Wasser und Äther sich bei allen Temperaturen unterhalb der kritischen nur begrenzt mischen und zwei Schichten bilden. Führt man stetig Malonsäure in dieses System hinein, so wird ein Punkt erreicht, wo nur eine einzige flüssige Phase sich bildet. Bei weiterem Zusatz von Malonsäure durchschreitet man dann ein Feld, das seine Begrenzung da findet, wo neben der flüssigen Phase die feste Malonsäure-Phase auftritt.

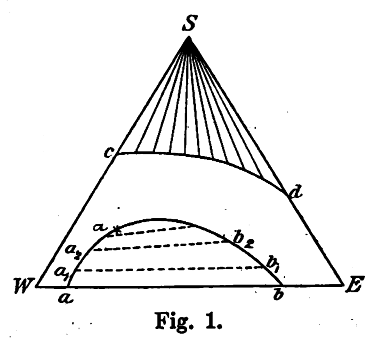


Fig. 1.

Dieser Verlauf deutet dahin, dass die Binodalkurve mit zwei Punkten auf eine der Seiten des Dreiecks fallen werde, und dass die Kurve (Doppellösungs-Isotherme), deren Punkte die Zusammensetzungen der Lösungen angeben, die im Gleichgewicht mit fester Malonsäure sind, ausserhalb der Binodalkurve liegen werde.

Es giebt hier also einen besonderen Fall der von Schreinemakers

[1]) Diese Zeitschr. 22, 93. [2]) Diese Zeitschr. 22, 533. 534.

[3]) Alexejeff, Bull. 38, 146.



in Fig. 10[1]) allgemein dargestellten Projektion. Für eine Isotherme wurde die Temperatur 15° gewählt, wobei sie die Form der Fig. 1 (schematisch) bekommt.

In der Figur ist W = Wasser, E = Äther, S = Malonsäure. Zur richtigen Feststellung der Endpunkte a und b, c und d sind besondere Versuche angestellt, nämlich:

A. Bestimmung der gegenseitigen Löslichkeit von Wasser und Äther bei verschiedenen Temperaturen.

B. Bestimmung der Löslichkeit von Malonsäure resp. in Wasser und in Äther bei Temperaturen bis 132° (Schmelzpunkt der Malonsäure). Es folgen dann

C. Bestimmung der konjugierten Punkte $a_1 b_1$, $a_2 b_2$ u. s. w. bis α. die Projektion des Faltenpunktes.

D. Bestimmung der Zusammensetzung der verschiedenen flüssigen Phasen, die neben fester Malonsäure bestehen können (Kurve cd).

Als Materialien wurden gebraucht:

Äther, mit Säure und Alkali gewaschen, mit festem KOH getrocknet und über Natrium fraktioniert; vom konstanten Siedepunkt 34 bis 34·5° bei 755 mm; Fuchsin nicht lösend; ohne Jodoformreaktion; KJ nicht zersetzend; Quecksilber nicht angreifend.

Wasser, destilliert, keinen Verdampfungsrückstand hinterlassend; Cl und NH_3 frei; nicht ausgekocht, neutral.

Malonsäure, aus wasserhaltigem Äther krystallisiert[2]), dann bei 100° getrocknet, ohne Rückstand verbrennend; Schmelzpunkt 132—133°; beim Titrieren 99·83 % ergebend.

A. Bestimmung der gegenseitigen Löslichkeit von Wasser und Äther bei Temperaturen von —4 bis 120°.

Der kryohydratische Punkt liegt bei —3·5 bis —4°[3]).

Wasser und Äther wurden in ein Glasrohr eingeschmolzen und

[1]) Diese Zeitschr. 22, 104.

[2]) Die Malonsäure lässt sich viel besser aus wasserhaltigem als aus wasserfreiem Äther umkrystallisieren (vergl. Seite 650). Man erhält dann meist schöne glashelle Krystalle, welche die von Dessaignes (Entdecker der Malonsäure 1858) beschriebene Eigentümlichkeit zeigen, schon unterhalb 100° trüb zu werden unter Verlust einer minimalen Menge Wassers. Zuweilen erhält man mehr porzellanartig aussehende flache Nadeln. Beide Arten von Krystallen haben denselben Schmelzpunkt und sind gleich rein. Versuche, die Säure bei gewöhnlichem Druck oder im Vakuum zu sublimieren, schlugen fehl. Anhydridbildung wurde dabei nicht wahrgenommen.

[3]) genauer nach Nernst bei —3·853°: diese Zeitschr. 6, 29 (1890).

auf 100° erhitzt. Beim Erwärmen wird die wässerige Schicht trübe, beim Abkühlen die ätherische; bei letzterer aber wird eine Trübung nur sichtbar bei grossen und plötzlichen Temperaturintervallen, z. B. von 40°. Der äussere Druck hat auf die gegenseitige Löslichkeit einen merkbaren Einfluss, sobald es Unterschiede von mehreren Atmosphären gilt. Barometerschwankungen von 750 bis 780 mm, wie sie bei meinen Experimenten vorkamen, können ruhig ausser Betracht gelassen werden[1]). Bei Atmosphärendruck und 15° mit Äther gesättigtes Wasser, das durch Anwärmen mit der Hand trübe gemacht war, wurde bald wieder ganz klar, als es einem Druck von 100 Atmosphären in der Cailletet-Pumpe unterworfen ward. Äther und Wasser, während einiger Minuten schichtenweise in einem engen Glasrohre einem Drucke von 125 Atmosphären ausgesetzt, zeigte eine Trübung in den Wasserpartien bei plötzlicher Detension.

In einer Woulfeschen Flasche[2]) mit zwei Tuben wurden ca. je 300 ccm Wasser und Äther gegeben und in einer grossen Wasserwanne unter häufigem Schütteln eine Stunde auf konstanter Temperatur gehalten. Meistens wurde geprüft, ob wirklich Gleichgewicht eingetreten, indem ich die Temperatur des Bades um ein Bruchteil eines Grades erhöhte, wobei dann die untere Schicht sich zu trüben anfing. Es wurde dann die richtige Temperatur wieder hergestellt und die Korkstopfen für durchbohrte vertauscht. Der eine Stopfen trug ein kurzes Rohr, der andere ein längeres (2 mm Lumen), das bis in den Äther reichte und, aussen zweimal umgebogen, einen Heber darstellte. Durch Einblasen von Luft in das kurze Rohr wurde die Flüssigkeit übergepresst in ein gewogenes U-Rohr. Da bei Bestimmungen in der Nähe von 0° Wasserdampf aussen am Rohre kondensieren würde, was bei Wägungen äusserst störend ist, war das U-Rohr mit gut schliessenden Glasstöpseln versehen; das Rohr konnte dann ohne Verlust an Ätherdampf auf Zimmertemperatur kommen und erst dann gewogen werden.

Für die wässerige Schicht wurde das Heberrohr unten zu einer dünnen Kugel vor der Lampe ausgeblasen; beim Einführen des Hebers bis zum Boden und leichtem Drücken zersplittert die Kugel und kann die untere Schicht rein übergepresst werden.

---

[1]) Alexejeff scheint über den Einfluss des Drucks Bestimmungen gemacht zu haben (Centralblatt 1882, 328). Seine Abhandlung ist mir nicht zugänglich.

[2]) Noch immer begegnet man der falschen Schreibweise „Woulff". Unsere heutige Woulfesche Flasche ist eine von Peter Woulfe (Phil. Trans. 57, 517) 1767 vorgeschlagene Abänderung des Glauberschen Apparats (Glauberus Concentratus p. 146. Leipzig 1715).

Zur Bestimmung des Wassers wurde durch das U-Rohr ein Strom CO_2 und H_2O freier Luft, welche weiter zwei $CaCl_2$-Röhren passierte, gesaugt, bis Gewichtskonstanz von U-Rohr plus $CaCl_2$-Röhren eintrat. Der Äther wurde also als Verlust bestimmt. Um den Einfluss des immerhin unvermeidlichen Ätherverdampfens beim Einfüllen zu verringern, analysierte ich Quantitäten von 10 bis 30 g.

Dieser Fehler lässt sich überdies grösstenteils beseitigen, wenn man nach Wägung des U-Rohres dasselbe entweder mit äthergesättigter Luft anfüllt, oder bloss ein wenig Äther eingiesst und wieder wägt. Die einzupressende Flüssigkeit kann dann nicht verdampfen und verdrängt nur ihr eigenes Volum an Gasmischung von bekannter Zusammensetzung (1 ccm mit Äther gesättigter Luft bei 15° und 760 mm = 2·1 mg).

Für Bestimmungen bei Temperaturen über 30° wurden in Glaskugeln abgewogene Mengen Äther, resp. Wasser in Glasröhren mit annähernd gewogenen Mengen Wasser, resp. Äther übergossen; die Röhre vor der Lampe geschlossen und endgültig gewogen.

Wo es die Löslichkeit von Äther in Wasser galt, erhitzte ich im Wasser- oder Salzbad, nach dem Zertrümmern der Glaskugel, bis Trübung der Flüssigkeit eintrat.

Es lag nahe, für die Löslichkeitsbestimmungen von Wasser in Ather gewogene Mengen in Glas einzuschliessen, zu erhitzen, bis völlige Lösung eingetreten war und dann erkalten zu lassen, bis Trübung der Flüssigkeit durch Abscheidung von Wasser eintreten würde. Es musste aber in etwas anderer Weise verfahren werden, weil der rechte Augenblick der Trübung hier nicht zu beobachten war; das Wasser setzt sich einfach an der Wand ab und ist dann nicht oder sehr schwer sichtbar. Obendrein ist die Löslichkeit so wenig veränderlich mit der Temperatur, dass wohl 10°, bisweilen 20° Unterkühlung stattfand, bevor sich Wasser abtrennte. Ich färbte also das Wasser in der Glaskugel mit „ponceau de xylidine“ (Mol.-Gew. 416), einem Farbstoff von vorzüglicher Intensität und unlöslich in Äther, wovon nur 1 mg auf 1 g Wasser kam. Wird das Rohr tüchtig geschüttelt, dann erhitzt, so trocknet beim Lösen des Wassers der Farbstoff gegen die Wand ein; beim nachherigen Abkühlen giebt dann das Feuchtwerden des Farbstoffs ein sehr bequemes Merkmal für den Anfang des Wasserabscheidens. Das Zusetzen einer solchen minimalen Menge Farbstoff verursacht keinen Fehler, wovon ich mich überzeugte.

Übereinstimmend fand Linebarger[1]) bei 34° (Siedepunkt des mit

---

[1]) Chem. News **70**, 52 (1894).

Tabelle 1.

System Wasser-Äther. Obere Schicht.

Temp.	Analysierte g	Gef. g Wasser	Mol Wasser in 100 Mol Flüssigkeit	g Wasser in 100 g Flüssigkeit
— 3·5° bis — 4°	10·505	0·0985	3·76	0·94
— 3·5° bis — 4	13·334	0·120	3·60	0·90
0°	9·672	0·0985	4·06	1·02
0	13·066	0·129	3·94	0·98
5	13·046	0·140	4·27	1·07
8	14·042	0·1515	4·29	1·08
14·5°	8·604	0·0955	4·41	1·11
14·5	12·509	0·1425	4·52	1·14
18°	13·478	0·1635	4·80	1·21
19	21·370	0·257	4·76	1·20
20	24·084	0·288	4·74	1·20
20	17·392	0·2215	5·04	1·27
30	13·835	0·184	5·25	1·33
48°—49°	10·470 (Eingewogene g Äther)	0·172 (Eingewogene g Wasser)	6·32	1·62
51°—52	15·770	0·275	6·70	1·72
55°—56	14·670	0·2685	7·00	1·80
75°	20·395	0·441	8·17	2·10
90	17·580	0·4195	8·93	2·33
± 95	11·045	0·3075	10·28	2·71

Wasser gesättigten Äthers) 1·326 % oder 5·24 Mol in 100 Mol Flüssigkeit und Bödtker[1]) 1·31 % oder 5·20 Mol. Walker[2]) fand:

bei — 20 ° in 100 g Flüssigkeit 0·747 g H_2O
— 3·8° „ „ „ 1·078 „
— 0 ° „ „ „ 1·188 „
18·5° „ „ „ 1·252 „
30·3° „ „ „ 1·256 „

was bei graphischer Vorstellung eine stark gebogene Kurve giebt.

Dagegen berechne ich aus den Angaben von Schuncke[3])

bei 10° 10·0 Mol H_2O in 100 Mol Flüssigkeit
20° 10·06 „ „ „ „ „ „

und von Draper[4])

bei 12° 10·2 „ „ „ „ „ „

Schuncke und Draper finden also doppelt so grosse Werte wie ich.

Die Analysen der wässerigen Schicht sind in folgender Tabelle 2, zusammen mit denen anderer Forscher, gegeben.

[1]) Diese Zeitschr. 22, 511.
[2]) Diese Zeitschr. 5, 196 (1890).
[3]) Diese Zeitschr. 14, 332 (1894).
[4]) Chem. News 35, 87 (1877).

Tabelle 2.

System: Wasser-Äther. Untere Schicht.

Temp.	Analysierte g	Gef. g Wasser	g Äther in 100 g Flüssigkeit	Mol Äther in 100 Mol Flüssigkeit		
—3.5 bis —4°	12.016	10.498	12.63	3.39		K.
0°	14.564	12.764	12.36	3.31		K.
	23.635	20.800	11.99	3.21		K.
	—	—	—	—	2.94	Sch.[1])
7.5	16.370	14.746	9.92	2.61		K.
8.5	17.131	15.527	9.36	2.45		K.
10	—	—	—	—	2.28	Sch.[1])
11	—	—	—	—	1.68	Dr.[2])
12	16.497	15.146	8.19	2.12		K.
13	—	—	—	—	2.13	T.[3])
15	—	—	—	—	2.33	T.[4])
16	37.800	34.915	7.63	1.98		K.
17	—	—	—	—	1.78	T.[5])
	—	—	—	—	2.25	T.[6])
19	46.722	43.593	6.69	1.68		K.
	11.226	10.506	6.42	1.64		K.
	—	—	—	—	1.80	T.[6])
20	—	—	—	—	1.79	Sch.[1])
21	—	—	—	—	1.66	T.[6])
30	—	—	—	—	1.53	Sch.[1])
	17.745	16.851	5.04	1.27		K.
	Eingewogene g Äther	Eingewogene g Wasser				
38°	0.3007	6.124	4.68	1.18		K.
49	0.420	9.805	4.11	1.03		K.
51—52°	0.817	19.280	4.07	1.02		K.
	0.5435	12.820	4.07	1.02		K.
62—63	0.2237	5.985	3.60	0.90		K.
65°	0.2388	6.783	3.41	0.85		K.
66—67°	0.2695	8.346	3.12	0.78		K.
71°	0.5743	18.695	2.98	0.75		K.
72	0.221	7.407	2.90	0.73		K.
82	0.3745	13.470	2.70	0.68		K.
?	0.3534	13.760	2.50	0.62		K.

Obgleich Tolloczko die Schunckeschen Daten für die Löslichkeit von Wasser in Äther bei der Berechnung seiner Zahlen gebraucht hat, sind diese doch nicht viel erhöht.

Es sei hier noch daran erinnert, dass Alexejeff (Wied. Ann. N. F. 28, 314. 1886) die Löslichkeitsabnahme von Äther in Wasser bei steigender Temperatur mit Zersetzung von bei niederen Temperaturen gebildeten Hydraten in Beziehung brachte.

Meine Bestimmungen aus Tabelle 1 und Tabelle 2 sind in Fig. 1a graphisch wiedergegeben.

[1]) Schuncke, l. c. [2]) Draper, l. c.

[3]) Tolloczko, diese Zeitschr. 20, 407. Tab. 5.

[4]) l. c. 406, Tab. 4. [5]) l. c. 407 unten. [6]) l. c, 407, Tab. 5.

In Tabelle 2 ist die letzte Temperaturzahl nicht eingedruckt, weil die Flüssigkeit, welche 2·5 g Äther in 100 g (Wasser + Äther) enthält, selbst bei 120° keine Trübung durch Ätherabscheidung zeigte. Es kann dieses zweierlei Ursachen zugeschrieben werden. Erstens wird die Kurve L_1 so flach, dass die zugehörige Temperatur über 120° liegen könnte; zweitens aber, und dies ist wahrscheinlicher, würde die Kurve sich in ihrem weiteren Verlauf nach oben biegen, also ein Minimum zeigen können, um entweder stetig in die andere Linie L' überzugehen, oder wie diese (nach Alexejeff) da zu enden, wo Wasser und Äther ihre kritische Temperatur haben. Die Flüssigkeit mit 2·5% Äther würde dann bei keiner Temperatur Äther abscheiden.

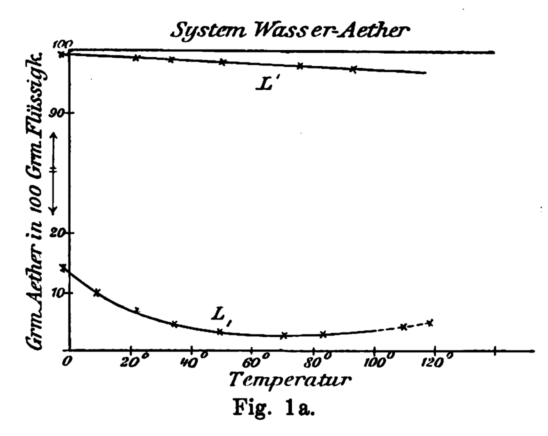


Fig. 1a.

Um diesen Verlauf zu prüfen, habe ich die Flüssigkeit mit 2·7% Äther, die bei 82° trüb ward, noch weiter erhitzt und beobachtete bei 115° bis 120° wirklich ein Verschwinden des vorher als Trübung abgeschiedenen Äthers. Die Trübung kam aber nicht zurück beim Wiederabkühlen.

Bei solchen Temperaturen könnte aber der in die Dampfphase übergehende Äther, und auch der Druck erheblich störend auf die Resultate eingreifen, was mich auf die weitere Verfolgung dieser Minimumfrage verzichten machte.

In dieser Hinsicht kann auch den übrigen Bestimmungen in Glasröhren eine gewisse Ungenauigkeit nicht abgesprochen werden, es wird ja das Verhältnis der abgewogenen Mengen Wasser und Äther als die Konzentration bezeichnet, während sich doch von jedem eine unbekannte Menge in der Dampfphase befindet, ob ich zwar den Dampfraum bei meinen Versuchen absichtlich klein machte (± 5 ccm).

B. Bestimmung der Löslichkeit von Malonsäure resp. in Wasser und in Äther.

In Wasser: Apparat siehe sub C.

Methode I. Wahrnehmung der Temperatur, wobei eine erwärmte Lösung von bekannter Zusammensetzung beim Erkalten Krystalle ab-

zuscheiden anfängt. Wahrscheinlicher Versuchsfehler positiv, d. h. in der Richtung von zu hohen Zahlen.

Methode II. Titration einer bei Gegenwart überschüssiger Malonsäure von höherer Temperatur bis zu der gewünschten Temperatur abgekühlten Lösung. Versuchsfehler ebenfalls positiv.

Tabelle 3.

System: Wasser-Malonsäure. 10°—132°.

Temp.	Malonsäure eingewogen	Wasser eingewogen	g Lösung titriert	g Säure durch Titration	Mol Säure in 100 Mol Flüssigkeit	g Säure in 100 g Flüssigkeit	Bestimmungsmethode
10°	1·620	1·222	—	—	18·66	56·99	I.
10	—	—	4·889	2·738	18·05	56·00	II.
10	—	—	4·726	2·6675	18·32	56·44	II.
15	—	—	4·030	2·352	19·52	58·36	II.
18	1·620	1·097	—	—	20·35	59·61	I.
24	1·620	1·006	—	—	21·80	61·69	I.
25	—	—	2·052	1·279	22·27	62·33	II.
53	1·519	0·598	—	—	30·54	71·75	I.
93	0·607	0·0985	—	—	51·60	86·03	I.
132	Schmelzp.	—	—	—	100	100	—

Die graphische Vorstellung wird eine gerade Linie wie in Fig. 2.

Aus den Angaben von Myczynski[1]) berechne ich:

bei 1° 15·84 Mol Säure in 100 Mol Flüssigkeit
„ 16° 19·26 „ „ „ „ „ „

In Äther: Apparat siehe sub C.

Methode I. Titration der abgekühlten und dann bis zur gewünschten Temperatur erwärmten Lösung, bei Gegenwart überschüssiger Malonsäure. Wahrscheinlicher Fehler negativ.

Methode II. Titration der erwärmten und dann bis zur gewünschten Temperatur sich abkühlenden Lösung bei Gegenwart überschüssiger Malonsäure. Wahrscheinlicher Fehler positiv.

Methode III. Gewogene Mengen Malonsäure und Äther wurden in ein Glasrohr eingeschmolzen und die Temperatur, bei welcher vollständige Lösung oder Beginn von Krystallabscheidung eintrat, beobachtet.

Die graphische Darstellung giebt Fig. 2.

Bei Temperaturen über 100° muss die Bestimmung schnell geschehen, da bei längerem Erhitzen die Malonsäure in Gegenwart von Äther unter CO_2-Abspaltung zersetzt wird.

[1]) Monatshefte 7, 255 (1886).

Tabelle 4. System: Äther-Malonsäure.

Temp.	g Lösung titriert	g Säure durch Titration	Mol Säure in 100 Mol Flüssigkeit	g Säure in 100 g Flüssigkeit	Methode
0°	13·014	0·8125	4·53	6·24	II.
0	9·788	0·614	4·55	6·27	II.
10	14·865	1·151	5·63	7·74	II.
14	16·885	1·3155	5·67	7·79	II.
15	11·728	0·903	5·60	7·70	I.
15	17·579	1·433	5·95	8·15	II.
15	11·401	0·940	6·01	8·24	II.
21	6·475	0·596	6·72	9·20	II.
21	6·860	0·638	6·79	9·30	II.
30	23·752	2·495	7·70	10·49	II.
83	—	—	27·87	35·20	III.
106	—	—	46·26	54·75	III.
123	—	—	74·19	80·15	III.
132	Schmelzpunkt		100	100	

Malonsäure steht also in der Mitte zwischen Oxalsäure und Bernsteinsäure; denn bei 15° befindet sich von

Oxalsäure[1])	19·1 g	in 100 g ätherische Lösung
Malonsäure	8·0 g	„ „ „ „
Bernsteinsäure[2])	1·24 g	„ „ „ „

Die Löslichkeit änderte sich nicht, wenn wasserfreies $CuSO_4$ zur Lösung zugesetzt wurde, also wirkliche Abwesenheit von Wasser angenommen werden konnte.

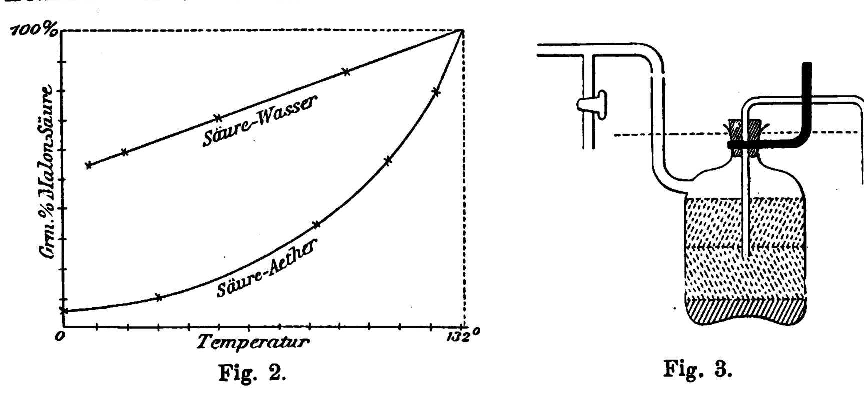


Fig. 2. Fig. 3.

C. Das System: Äther-Wasser-Malonsäure bei 15°.

Bestimmung der konjugierten Punkte.

Der nebenstehend abgebildete einfache Apparat (Fig. 3) aus dünnem Glase und mit einem Inhalt von ± 300 ccm diente zur Vorbereitung der

[1]) Bödtker, diese Zeitschr. 22, 511. Wasserfreie Oxalsäure.
[2]) Bourgoin, Journ. pharm. chim. (4) 27, 173 (1878).

Lösungen. Eine geräumige Wasserwanne von Glas wurde als Temperaturbad gebraucht und der Apparat bis zur punktierten Linie ins Wasser untergetaucht, was leicht gelingt, weil Quecksilber als Beschwerungsmittel gebraucht, und das Gefäss mit dem Halse in einer Gabel aus dickem Kupferdraht gehängt werden kann. Quecksilber giebt überdies noch den Vorteil einer besseren Mischung beim Schütteln und kennzeichnet die Reinheit des Äthers. Während nämlich reiner Äther und Wasser das Quecksilber nicht im geringsten angreifen, findet dies wohl statt, wenn die Substanzen einige Tage in hellem Tageslicht miteinander in Berührung bleiben; es bildet sich dann ein graues, äusserst feines Pulver an der Oberfläche des Quecksilbers.

Der Apparat wurde mit je ca. 100 ccm Wasser und Äther beschickt ein wenig Malonsäure zugesetzt, beide Öffnungen verstöpselt und im Wasserbade $\pm 2^{0}$ über die gewünschte Temperatur hinaus erwärmt; dann allmählich unter häufigem Schütteln abkühlen gelassen bis genau 15^{0}. Dann wurde der Heber (2 mm Lumen), am einen Ende mit Fingerschluss, eingeführt. Beim Untertauchen stösst der Heber einige Luftbläschen aus wegen des Eindringens von Ätherdampf, so dass ohne die geringste Benetzung der Innenfläche des Hebers, dieser bis zum Boden des Gefässes gesenkt werden kann.

Das Überpressen der Flüssigkeit in ein U-Rohr geschah mit Hilfe eines Gasometers mit Luft, die ich durch ein Äther-Wasser-Gemisch streichen, und vor Eintritt in den Apparat ein T-Rohr passieren liess, dessen einer Schenkel mit einem Quetschhahn versehen war, um unmittelbar, sobald genug Flüssigkeit übergegangen, dem Überdruck einen Ausweg zu schaffen und den Inhalt des Hebers zurücklaufen zu lassen.

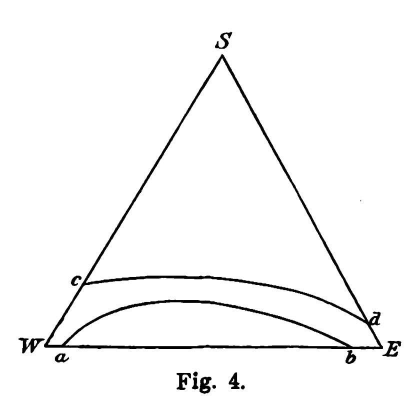


Fig. 4.

Durch das U-Rohr wurde, wie oben beschrieben, Luft durchgesaugt bis zu Gewichtskonstanz (Gewichtsverlust = Äther). Die rückständige Flüssigkeit wurde ganz oder teilweise titriert.

Die Resultate findet man in folgenden nebenstehenden Tab. 5, 6, 7.

Die graphische Darstellung der Resultate geben die beigefügten Fig.: nebenstehende Figur 4 in Molekeln, Fig. 5 in Grammen.

Tabelle 5.

System: Wasser-Äther-Malonsäure bei 15°.

Die konjugierten Punkte der zwei flüssigen Schichten. Ohne feste Phase.

Untere Schicht. Fig. 5: *aP*.

	Analysiert g	Gewichts-abnahme =g Äther	g Säure durch Titration	In 100 Mol Flüssigkeit			In 100 g Flüssigkeit		
				Mol Säure	Mol Wasser	Mol Äther	g Säure	g Wasser	g Äther
a[1])				0	97·99	2·01	0	92·23	7·77
I.	13·746	1·092	0·637	0·89	96·96	2·14	4·63	87·42	7·94
II.	15·112	1·281	1·753	2·39	95·15	2·45	11·60	79·92	8·48
III.	22·343	2·232	4·570	4·69	92·09	3·22	20·45	69·55	9·99
IV.	21·465	2·575	5·887	6·95	88·77	4·27	27·43	60·57	12·00
V.	22·871	4·301	7·691	10·04	82·05	7·89	33·63	47·45	18·80
VI.	9·158	2·749	3·129	12·06	73·05	14·89	34·17	35·81	30·02
VII.	17·018	7·168	5·295	12·70	63·13	24·16	31·11	26·76	42·12

Tabelle 6.

System: Wasser-Äther-Malonsäure bei 15°.

Die konjugierten Punkte der zwei flüssigen Schichten. Ohne feste Phase.

Obere Schicht. Fig. 5: *bP*.

	Analysiert g	Gewichts-abnahme =g Äther	g Säure durch Titration	Mol Säure	Mol Wasser	Mol Äther	g Säure	g Wasser	g Äther
b[1])				0	4·75	95·25	0	1·20	98·80
I'.	10·069	9·841	0·072	0·49	6·07	93·44	0·72	1·54	97·74
II'.	13·213	12·660	0·289	1·47	7·76	90·76	2·19	1·99	95·82
III'.	11·703	10·756	0·586	3·29	11·70	85·00	5·01	3·08	91·91
IV'.	12·258	10·455	1·167	5·97	18·81	75·21	9·52	5·19	85·29
V'.	15·970	10·362	3·465	11·39	40·71	47·89	21·69	13·42	64·91
VI.	17·638	7·794	5·370	12·73	61·29	25·97	30·44	25·37	44·19
VII'	17·018	7·168	5·295	12·70	63·13	24·16	31·11	26·76	42·12

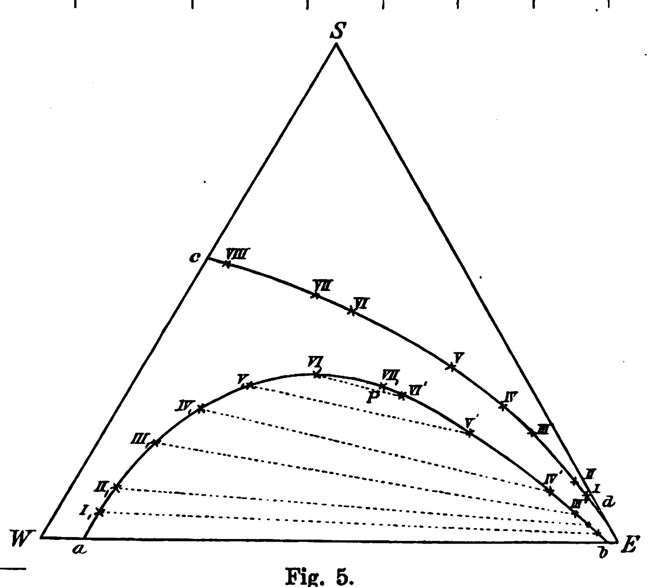


Fig. 5.

[1]) Graphisch aus Fig. 1a.

D. Das System Äther-Wasser-Malonsäure bei 15⁰.

Die Doppellösungs-Isotherme.

Bestimmung der Zusammensetzung der verschiedenen flüssigen Phasen, die neben fester Malonsäure bestehen können.

Tabelle 7.

System: Wasser-Äther-Malonsäure bei 15⁰.

Zwei-Phasen-System. Fest-Flüssig. Fig. 5: *cd*.

	Analysiert	Gewichtsabnahme = g Äther	g Säure durch Titration	In 100 Mol Flüssigkeit			In 100 g Flüssigkeit		
				Mol Säure	Mol Wasser	Mol Äther	g Säure	g Wasser	g Äther
d	graphisch aus Fig. 2			5·85	0	94·15	8·00	0	92·00
I.	17·579	16·123	1·433	5·91	0·55	93·54	8·15	0·13	91·72
II.	20·205	18·105	2·014	7·20	1·78	91·02	9·96	0·42	89·61
III.	12·987	10·104	2·521	13·40	11·12	75·47	19·41	2·79	77·80
IV.	17·031	11·503	4·637	17·87	19·84	62·29	27·22	5·23	67·54
V.	14·873	7·995	5·282	20·52	35·83	43·65	35·51	10·73	53·75
VI.	16·375	5·348	7·611	21·83	56·61	21·56	46·48	20·86	32·66
VII.	20·674	4·624	10·613	21·87	64·74	13·39	51·33	26·30	22·36
VIII.	33·133	1·167	19·009	19·90	78.38	1·71	57·37	39·10	3·52
c	graphisch aus Fig. 2			19·52	80·48	0	58·36	41·64	0

Man würde *cd* die Doppellösungs-Isotherme nennen können von Malonsäure im Doppellöser Wasser-Äther[1]).

Wiewohl durch die Abhandlungen von Bakhuis Roozeboom[2]) und Schreinemakers[3]) die Interpretation und die Vorzüge der Dreieckvorstellung klargestellt sind, will ich, da hier zum ersten Male eine Isotherme von der gegebenen Gestalt auftritt, noch einige Schlussbemerkungen machen, welche also nur Gültigkeit haben für eine Temperatur von 15⁰.

Alle Lösungen von Malonsäure in Wasser und Äther, deren Zusammensetzungen durch Punkte innerhalb *aPb* vorgestellt werden (Fig. 5), sind labil und zerfallen in zwei flüssige Schichten.

Alle Lösungen zwischen *aPb* und *cd* sind stabile homogene Lösungen.

---

[1]) Ich gestehe, dass in diesem Namen eine unberechtigte Bevorzugung der einen Substanz vor den zwei anderen steckt, weiss aber für den Sprachgebrauch keinen besseren kurzen Ausdruck für: „die Isotherme, deren Punkte die Zusammensetzungen angeben der ätherisch-wässerigen Lösungen, die in Gleichgewicht mit fester Substanz sind. Man würde analog eine Kochsalzlösung als Doppellöser bezeichnen können für andere Salze.

[2]) Diese Zeitschr. 12, 359.

[3]) Diese Zeitschr. 22, 93. 515ff.



Jede Lösung im Felde cSd ist labil und zerfällt in eine homogene flüssige Phase und feste Malonsäure.

In Fig. 6 sind zum besseren Verständnis einige Hilfslinien gezogen. Hat man nämlich bei 15° eine bestimmte Lösung von Malonsäure in Wasser, z. B. eine solche von 25 % (Punkt r in Fig. 6) und fügt Äther zu, so löst dieser sich einfach und man bewegt sich von r aus, der Linie rE entlang. Bei r_1 angelangt, wird die Flüssigkeit sich in zwei Schichten trennen; z. B. in r_2 bilden sich Schichten von der Zusammensetzung, dargestellt durch die Punkte p und p_1, deren Säuregehalt ist wie $pq : p_1q_1$ und deren Mengen sich umgekehrt verhalten wie $pr_2 : r_2p_1$. Überschreitet man auf der Linie rE durch Ätherzusatz den Punkt s, so wird die untere Schicht verschwinden.

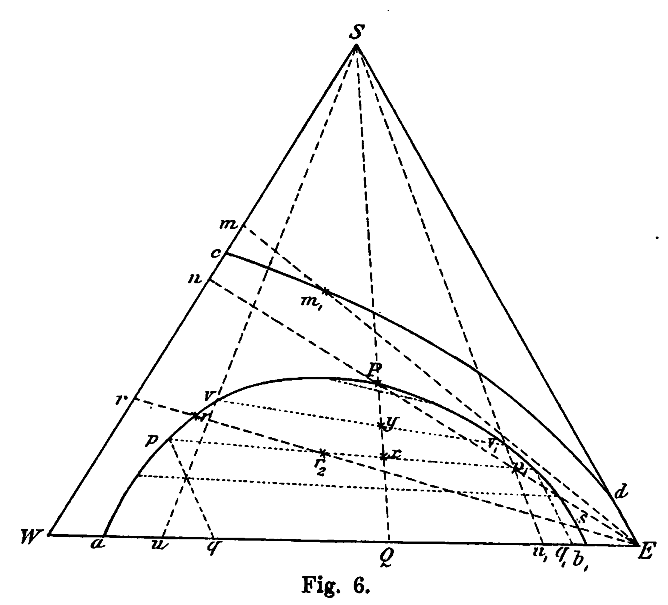


Fig. 6.

Die Linie $E.P.n$ durch den Faltenpunkt P entscheidet, ob bei Zufügen von Äther die hinzukommende Schicht eine vorwiegend ätherische (also obere) oder eine vorwiegend wässerige (also untere) sein wird. Zu Lösungen zwischen W und n (0 bis 54 % Malonsäure enthaltend) kommt eine ätherische Schicht hinzu; aus Lösungen zwischen n und c (54—58 % Malonsäure enthaltend) scheidet sich eine wässerige Schicht aus, welche letztere aber bei fortgesetzter Addition von Äther wieder verschwinden muss.

Ein Komplex von Malonsäure und Wasser, mit 65 % Säure (Punkt m) mit Äther versetzt (also der Linie mE entlang schreitend), wird bei



m_1 unter Verschwinden der festen Phase eine homogene Flüssigkeit bilden; Zusatz von beliebig mehr Äther wird keine Schichtenbildung eintreten lassen, weil mE die Kurve der konjugierten Punkte nicht schneidet. Ein kleiner Wasserzusatz, d. h. eine kleine Drehung in negativer Richtung von mE um E als Mittelpunkt, giebt aber wieder die Möglichkeit von Schichtenbildung.

Ähnliches beobachtete Berthelot bei Essigsäure[1]) und bei Phosphorsäure[2]), die in starker wässeriger Lösung durch blossen Ätherzusatz keine Schichten lieferten, wohl aber, wenn noch etwas Wasser in das System gebracht wurde.

Eine Lösung von Äther in Wasser oder von Wasser in Äther bei 15° (also Punkte auf Wa oder bE), entmischt sich nicht durch Zusatz von Malonsäure, da von S aus keine Tangente an die Kurve der konjugierten Punkte gezogen werden kann (besser in Fig. 5 zu sehen). Ein kleiner Zusatz von Wasser treibt die Löslichkeit von Malonsäure in Äther stark in die Höhe[3]), z. B. wassergesättigter Äther (1·3 % Wasser enthaltend) löst fast zweimal so viel Malonsäure wie wasserfreier Äther.

Anknüpfend an diese letzte Eigentümlichkeit möchte ich bemerken, dass die Löslichkeit einer Substanz (z. B. Malonsäure) in eine homogene oder homogen gewordene Mischung von zwei Flüssigkeiten (z. B. Wasser und Äther), also unsere Doppellösungs-Isotherme cd (Figur 5) vielerlei Gestalt haben kann.

Wäre die Löslichkeit eine solche, dass:

$$\frac{\text{Zunahme Löslichkeit in 100 g (Wasser + Äther)}}{\text{Zunahme Wassergehalt in 100 g (Wasser + Äther)}} = \text{konstant}^{4)},$$

so lehrt eine einfache Betrachtung, dass in diesem Falle cd eine Gerade sein würde. Ist dagegen bei Zunahme des Wassergehalts das Verhältnis nicht konstant, sondern immer grösser, resp. kleiner werdend, so würde cd nach unten konvex, resp. konkav sein. Es hat also nichts Befremdendes, wenn man Fällen begegnet, wo Stoffe in einer Mischung von Flüssigkeiten sich besser lösen wie in einer dieser Flüssigkeiten für sich. Einen besonders stark sprechenden Fall beobachtete kürzlich H. Schiff[5]) beim Phloretin. Dieses löst sich in Wasser 0·12 ‰, in Äther 4 ‰, in 99 % Äther + 1 % Wasser aber zu 50 ‰. Vielleicht ist auch

[1]) Bull. Soc. Chim. (2) **13**, 310 (1870).
[2]) Compt. rend. **123**, 344 (1896); Ann. chim. phys. (7) **11**, 210 (1897).
[3]) Man sehe die Note auf Seite 638.
[4]) Die Konstante ist $= \frac{\text{Unterschied Löslichkeit in Wasser und in Äther}}{100}$.
[5]) Diese Zeitschr. **23**, 355.

die altbekannte Erscheinung, dass Kollodiumwolle sich am besten in einer Mischung von Alkohol und Äther löst, an dieser Stelle zu erwähnen.

Wenn man von Wasser und Äther in beliebigem Verhältnis ausgeht und mehr und mehr Malonsäure zusetzt, so wird im allgemeinen zuletzt eine der beiden Schichten verschwinden; von u aus z. B. kommt man in v, wo die ätherische Schicht verschwindet; von u_1 in v_1, wo die wässerige Schicht fehlt.

Nur wenn man sich QP ($P =$ Faltenpunkt) entlang bewegt, werden die Schichten bei P gleich von Zusammensetzung und mischen sich. Dies würde ein Merkmal sein für den Faltenpunkt, wenn nicht die scharfe Beobachtung unmöglich würde durch die gleichzeitig allmählich eintretende Gleichheit der Brechungsindices der Schichten.

Auf die Frage, ob auch die Mengen der Schichten in P gleich werden, werde ich hier nicht eingehen. Das Verhältnis der Stücke der „Tielines" $px:p_1x$; $vy:v_1y$ u. s. w. könnte sich nämlich bei P sehr wohl zu einem bestimmten Werte nähern.

Es thut sich noch eine weitere Frage auf, nämlich wie es sich verhält mit der Verteilung der Malonsäure zwischen die zwei Schichten: Berthelots „coefficient de partage"[1]).

Berthelot unterwarf mehrere Zwei-Schichten-Systeme der Prüfung, in welchem Verhältnis eine dritte Substanz sich zwischen den Schichten verteilt. Seine Zahlen beziehen sich auf Gramme der dritten Substanz in je 100 ccm der Schichten. Der Quotient dieser Zahlen ist dann der Verteilungskoëffizient, welcher mit Temperatur und Gesamtgehalt an dritter Substanz variiert.

Meistens findet Berthelot ein Steigen des Koëffizienten bei isotherm abnehmender Konzentration. So beim System Wasser-Äther mit Oxalsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Essigsäure, Ammoniak.

Nur bei Bernsteinsäure steigt der Koëffizient schwach bei zunehmender Konzentration; ebenso bei Benzoësäure.

Tabelle 8.

g Säure in 100 g wässeriger Schicht	g Säure in 100 g ätherischer Schicht	Verteilungs-Koëffizient
4·63	0·72	6·43
11·60	2·19	5·30
20·45	5·01	4·08
27·43	9·52	2·88
33·63	21·69	1·55
34·17	30·44	1·12
31·11	31·11	1·00

[1]) Bull. Soc. Chim. (2) **13**, 307 (1870); Ann. chim. phys. (4) **26**, 417 (1872).



Ich gebe hier die Zahlen, wie ich sie für Malonsäure aus meinen Tabellen 5 und 6 für die konjugierten Punkte berechne: nämlich das Verhältnis der Gramm-Zahlen der Malonsäure, die sich in je 100 g der Schichten befindet (Tabelle 8).

Meine Zahlen sind also nicht unmittelbar mit jenen Berthelots vergleichbar. Um sie ebenfalls auf konstantes Volum zu beziehen, würde jeder Koëffizient aus vorstehender Tabelle zu multiplizieren sein mit $\frac{D_w}{D_e}$, d. h. mit dem Verhältnis der Dichten beider Schichten. Dieser Faktor $\frac{D_w}{D_e}$ ist jedoch selbstverständlich nicht konstant, da D_w und D_e mit der Konzentration der Lösungen sich ändern.

Da ich jedoch D_w und D_e für die verschiedenen Konzentrationen nicht bestimmt habe, kann ich den Verteilungs-Koëffizienten bei konstantem Volumen nicht angeben. Doch sieht man aus der Tabelle deutlich, dass auch hier eine Steigung des Koëffizienten bei abnehmender Konzentration stattfindet. In unserem Falle ist also der Koëffizient gar nicht konstant und konnte auch nicht konstant erwartet werden, wie in den folgenden Zeilen näher betont wird.

Bei immer schwächeren Lösungen muss sich der Verteilungskoëffizient zu einem Grenzwert nähern, was für jedes System eine bestimmte Zahl vorstellt; hier z. B. die Zahl 7 (durch graphische Extrapolation). Ob aber eine derartige Extrapolation erlaubt sei, muss verneint werden, denn wie Nernst bewies[1]) und auch Ostwald gelegentlich hervorhob[2]), tritt bei sehr verdünnten Lösungen die Ionisation mit ins Spiel. Berthelot, der sich mit angenäherter Konstanz des Koëffizienten zufrieden stellte, hat diese zu interessanten Anwendungen benutzt[3]).

Im Dreieck wird der Verteilungs-Koëffizient vorgestellt durch das Verhältnis der Linien $pq : p_1q_1$ (Fig. 6) für je zwei konjugierte Punkte.

Jedoch möchte ich bemerken, dass es sich hier nicht handelt um eine Verteilung zwischen Wasser und Äther; auch nicht, wie Berthelot berichtigend anmerkt, um eine solche zwischen äthergesättigtem Wasser und wassergesättigtem Äther. Denn wenn beide Schichten zuletzt von gleicher Zusammensetzung werden, muss allgemein bei steigendem Malonsäure-Gehalt die ätherische Schicht immer reicher an Wasser, und die wässerige Schicht immer reicher an Äther werden (siehe Tabelle 5 und 6); eine Verteilung zwischen „Wasser“ und „Äther“ ist es dann jedenfalls nicht mehr.

[1]) Diese Zeitschr. 8, 111. Im System: Salicylsäure-Wasser-Benzol.

[2]) Diese Zeitschr. 23, 102.

[3]) l. c. Seite 311.



Das Henrysche Gesetz, wenn hier gültig, würde einen durch alle Konzentrationen konstanten Verteilungs-Koëffizienten fordern: $\frac{c_1}{c_2} = k$ (in diesem Falle müssen die Konzentrationen c_1 und c_2 auf Volum bezogen werden).

Nernst[1]) machte für die Anwendbarkeit dieses Gesetzes bei Verteilungsfragen folgende Einschränkungen:

1. die zwei lösenden Flüssigkeiten sollen einander nicht beträchtlich lösen;

2. die zu verteilende Substanz soll in beiden Flüssigkeiten dasselbe Molekulargewicht besitzen;

3. die zu verteilende Substanz soll nicht erheblich ionisiert sein.

Ist der zweiten Einschränkung nicht Genüge geleistet, bilden sich Doppelmolekel, so muss es statt $\frac{c_1}{c_2} = k$ heissen $\frac{c_1^2}{c_2} = k$, was Jakowkin[2]) das potenzierte Henrysche Gesetz nennt.

Die Gesetze, wie sie von Nernst (l. c.), Riecke u. a. für die Verteilung gegeben sind, können in dem hier betrachteten System also nicht ohne weiteres angewandt werden.

Auch bei Systemen, wie sie Prof. v. Bemmelen studierte[3]), z. B. Verteilung eines Salzes oder einer Säure zwischen Wasser und in Wasser unlösliche Kolloïde, wurden in keinem Fall konstante Verteilungs-Koëffizienten, sondern von der Endkonzentration abhängige gefunden.

Berthelot findet bei einigen Systemen auch noch eine andere Grenze für den Verteilungs-Koëffizienten, nämlich bei maximaler Konzentration. Für Malonsäure, Essigsäure, Phosphorsäure muss sich hier die Zahl 1·00 als Grenze ergeben, denn es tritt Mischung der Schichten (Gleichheit der Konzentrationen) ein.

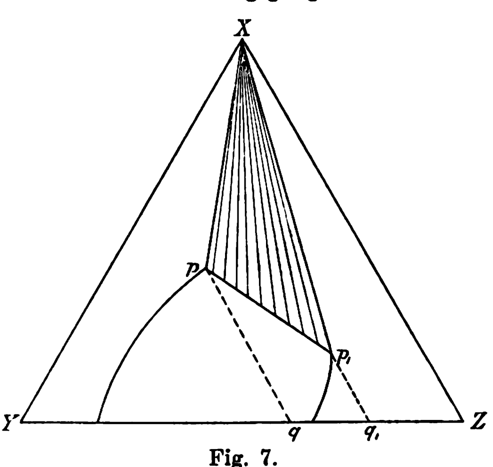


Fig. 7.

Bei Verteilung zwischen einander nicht lösenden Flüssigkeiten, wie beim System Wasser-Jod-Bromoform[4]), wird die obere

[1]) l. c. [2]) Diese Zeitschr. 18, 585 (1895).

[3]) Diese Ztschr. 18, 331 (1895); Kon. Akad. v. Wetensch. Sitz. 27. Juni 1896.

[4]) Jakowkin, l. c.

Grenze identisch mit dem Verhältnis der Löslichkeiten in die Flüssigkeiten für sich.

Für andere Systeme kann das Finden einer Grenzzahl bei maximaler Konzentration darauf deuten, dass die Isotherme einer anderen Type angehört, z. B. wie in Fig. 7 $\frac{pq}{p_1 q_1}$. Beispiele hiervon sind: Wasser-Äther-Bernsteinsäure. Die Grenzzahl ist dann unabhängig von den Löslichkeiten in jeder der Flüssigkeiten: Es muss dann aber, wenn diese Grenze erreicht ist und noch mehr von der dritten Substanz zugesetzt wird, dieses neuzugesetzte ungelöst als dritte Phase neben den zwei flüssigen p und p_1 im System auftreten.

Es ist mir eine angenehme Pflicht an dieser Stelle zu erwähnen, dass ich mich bei dieser Arbeit der wertvollen Ratschläge Herrn Schreinemakers' zu erfreuen gehabt habe.

Zusammenfassung.

Vorliegende Experimental-Untersuchung ist in völliger Übereinstimmung mit den theoretischen Ableitungen Schreinemakers'. Sie giebt bis $+100^0$ die gegenseitigen Löslichkeiten von Wasser und Äther, wobei die wässerige Schicht bei Temperaturzunahme immer ärmer an Äther, die ätherische Schicht reicher an Wasser wird.

Die vollständigen Löslichkeitskurven von Malonsäure in Wasser und in Äther bis zum Schmelzpunkte der Malonsäure werden gegeben, wobei erstere eine gerade, letztere eine kontinuierlich gebogene Linie darstellt.

Die Gleichgewichte im System Wasser-Äther-Malonsäure bei 15^0 werden in Tabellenform und in Dreieckdarstellung gegeben, welche letztere manche Eigentümlichkeiten für bestimmte Verhältnisse der Komponenten zu Tage treten lässt, und das erste Beispiel giebt einer vollständigen Isotherme solcher Gestalt.

Als Grenze des Feldes, welches Systeme enthält, die sich in zwei flüssigen Schichten trennen, wird eine gebogene Linie gefunden, deren Endpunkte in einer der Seiten des Dreiecks liegen. Das Feld, welches Systeme enthält, die homogene Flüssigkeiten darstellen, ist von dem, in welchem auch die feste Phase auftritt, getrennt durch eine stetig verlaufende Kurve (Doppellösungs-Isotherme), die erstere Linie weder schneidet noch berührt.

Einige Betrachtungen über die Verteilungs-Koëffizienten in Zusammenhang mit Untersuchungen von Berthelot, Nernst, van Bemmelen u. a. werden angeknüpft, und die Nichtanwendbarkeit der bis jetzt formulierten Verteilungsgesetze auf Systeme, wie das hier behandelte, behauptet.

Leiden, Anorg. chem. Laboratorium der Universität, September 1897.

Elementare chemische Betrachtungen.

Von

F. Wald (Kladno in Böhmen).

1. Gegenstand vorliegender Abhandlung sind vornehmlich Dinge, welche man in chemischen Lehrbüchern entweder gar nicht zu berühren oder nur flüchtig auf den allerersten Seiten abzuthun pflegt, und daher könnte es befremden, wenn von ihnen in einer wissenschaftlichen Zeitschrift ein breiter Raum beansprucht wird. In der That hatte ich lange Zeit dieselben Bedenken, und habe daher die Arbeit immer wieder zurückgelegt. Mein Zögern hatte übrigens auch noch einen anderen Grund; vorliegende Betrachtungen setzen den Verzicht auf die atomistische Hypothese voraus, während bei der gegenwärtig noch ziemlich allgemeinen Stimmung der Chemiker jedes derartige Bestreben als verfehlt zurückgewiesen wird, so lange es nicht gelingt, wenigstens die Gesetze der Proportionen ohne Atomistik in befriedigender Weise abzuleiten. Daher schien es mir unerlässlich, zunächst darzuthun, wie man eben diese Gesetze ohne jede Hypothese verständlich finden kann.

Dabei ergaben sich indessen ganz naturgemäss besondere Schwierigkeiten, weil eben die Darlegungen, welche jetzt erst im Zusammenhange vorgebracht werden sollen, auch schon selbst teilweise die Basis meiner Ableitungen bilden; ich musste also bei verschiedenen Gelegenheiten einzelne Teile dieser Erwägungen in kurzem Auszuge zur Sprache bringen. Daher enthält diese Arbeit nur weniges, was nicht schon in irgend einer Form in meinen früheren Abhandlungen enthalten wäre. Andererseits dürfte aber auch das Verständnis dieser früheren Arbeiten erleichtert werden, wenn nun wenigstens nachträglich die objektive Grundlage meiner Anschauungen in ihrer ganzen Einfachheit dargelegt wird.

Die unbefangene Betrachtung der ältesten chemischen Aufgaben und der zu ihrer Lösung zu unternehmenden Operationen wird (wie ich glaube) überzeugend darthun, dass alle unsere landläufigen Ansichten vom Grunde aus einer kritischen Musterung bedürfen. Durch den mächtigen Aufschwung der physikalischen Chemie sind mannigfache neue Gesichtspunkte gewonnen worden, so dass unsere chemischen



Grundbegriffe einer bedeutenden Vertiefung und auch Verschärfung unterzogen werden können.

Immerhin ist es eine unangenehme Arbeit, über Gegenstände zu verhandeln, welche man entweder gewohnt ist, als längst erledigt zu betrachten, oder die man gar einer näheren Untersuchung nicht wert hält; was ich zu sagen habe, ist teilweise recht langweilig und wird als reine Haarspalterei erscheinen, wenn es der Leser nicht aus seinem Innern heraus mitempfindet.

2. Seit Entdeckung der chemischen Grundgesetze einfacher und multipler Proportionen hat sich die eigentliche Chemie ausschliesslich im Geiste der Daltonschen Atomhypothese entwickelt. Wenn heute auf allen Gebieten die Unzulänglichkeit dieser Hypothese an den Tag tritt und sich allmählich das Bedürfnis fühlbar macht, diese Hypothese zu eliminieren und zur Betrachtung der reinen Naturerscheinungen selbst — ohne Brille irgend einer Hypothese — zurückzukehren, so giebt es in der Chemie zu diesem Ziele nur einen Weg, und dieser beginnt vor Dalton. Ist überhaupt eine Entwicklung der Chemie auf anderen als den heutigen Bahnen möglich, dann muss der ganze Gedankengang der Chemiker seit Dalton einer Revision unterzogen werden, um das wesentliche, weil sachlich richtige von der Form zu trennen, welche es im Geiste der Atomhypothese angenommen hat. Die elementarsten Erscheinungen müssen neuerdings einer Betrachtung unterzogen werden, so wenig erwünscht dies auch manchem erscheinen mag.

Von allen Lehren der Chemie bleibt keine vom Zweifel verschont; ausgenommen bleibt nur der Erfahrungssatz, dass es in der Fülle von Naturerscheinungen auch solche Zustandsänderungen von Naturkörpern giebt, welche wir nicht anders hervorzurufen im stande sind, als durch Zusammenbringen von solchen Körpern, welche vordem nicht in direkter Berührung gestanden haben, und welche bei der direkten Berührung in einen neuen, homogenen Körper verschmelzen. Den extremsten Ausdruck pflegt man diesem Satze durch Annahme von Elementarbestandteilen zu verleihen. Indessen erhält auch diese Erfahrung eine neue Färbung; vordem hatte man es für möglich gehalten, jedem beliebigen Stoffe alle an irgend einem anderen vorkommenden Eigenschaften mitzuteilen, und also jeden Stoff in jeden anderen zu verwandeln. Wir wissen heute, dass unser Können so weit nicht reicht, aber wissen auch, dass selbst solche Umwandlungen, welche unter gewissen Umständen glatt vor sich gehen, unter anderen, manchmal nur unbedeutend veränderten Umständen ausbleiben.



Während man früher geneigt war, jede „stoffliche", d. h. merklich beständige Verschiedenheit der Massen auf verschiedene Zusammensetzung aus den sogenannten Elementen zurückzuführen, müssen wir heute neben elementar verschiedenen Stoffen auch noch allotrope, isomere, polymere und selbst stereoisomere Körper unterscheiden. Es bleibe hier noch unerörtert, wieviel an diesen feineren Unterscheidungen in der Natur der zugehörigen Erscheinungen selbst begründet ist, und wieviel davon bloss auf Rechnung unserer derzeitigen theoretischen Ansichten zu setzen ist; immerhin wissen wir z. B., dass es eine ganze Reihe von Verbindungen der Formel $C_n H_{2n}$ giebt, welche trotz identischer elementarer Zusammensetzung doch sehr verschiedene Eigenschaften besitzen, verschieden reagieren und sich nur durch besondere Künste ineinander umwandeln lassen. Wir müssen also unsere Aufmerksamkeit besonders auf jene Umstände richten, welche stoffliche Umwandlungen ermöglichen, resp. verhindern.

Man könnte vielleicht noch weiter zurückgehen und die Stoffvorstellung aus der Chemie gänzlich zu eliminieren versuchen. Indessen werde ich in einem weiteren Abschnitt dieser Arbeit meine Ansicht über diesen Punkt dahin begründen können, dass die Voraussetzung verschiedener Bestandteile aus der Chemie nicht ausgeschieden werden kann, ohne den Charakter dieser Wissenschaft wesentlich zu ändern. Allerdings erscheint es mir auch unpassend, die bleibende Nichtumwandelbarkeit gewisser Bestandteile (der Elemente) als Axiom zu proklamieren, nachdem dasselbe heutzutage ohnehin keinen Glauben finden könnte; ebensowenig berechtigt sind wir indessen, jetzt schon allen Stoff als unbeschränkt umwandelbar zu betrachten. Ich bin sogar der Meinung, dass wir mit Bestandteilen in der Chemie auch dann noch rechnen würden, wenn es gelänge, jedes Element in jedes beliebige andere umzuwandeln; denn diese Umwandlungen könnten doch nur unter ganz bestimmten Verhältnissen erfolgen und würden unter anderen Bedingungen ausbleiben. So lange aber die Umwandlung eines Stoffes in den anderen ausbleibt, stellen uns beide Stoffe verschiedene Bestandteile vor.

3. Wenn wir uns die Aufgabe stellen, alle bekannten chemischen Erscheinungen, von den einfachsten beginnend, einer neuen Betrachtung zu unterwerfen, so haben wir uns natürlich von allen hergebrachten Ansichten zu emanzipieren. Dies ist keineswegs so leicht, wie man glauben sollte. Allerdings kann man sich die zu solchen Studien erforderliche geistige Unbefangenheit nach verschiedenen Rezepten aneignen; beispielsweise habe ich bei früherer Gelegenheit dem Leser einmal vor-

geschlagen, sich durch Jules Verne auf irgend einen fremden Weltkörper verschlagen zu lassen, wo wir durchwegs unbekannten Körpern begegnen, wo noch keine chemische Fabrik besteht und auch noch kein Laboratorium oder Handbuch der Chemie vorzufinden ist[1]); doch fürchte ich, dass nur wenige Leser Lust und Mut fänden, sich in eine so trostlose Situation hineinzuleben. Indessen kann ich dies keinem Leser erlassen, und wenn ich auch bemüht sein will, ihm die Sache thunlichst zu erleichtern, so rate ich doch jedem, das weitere ungelesen liegen zu lassen, wenn er die Mühe scheut, sich diese oder eine ähnliche Situation genügend klar auszumalen. Wem es auf einem anderen Weltkörper gar zu ungemütlich ist, denke sich wenigstens in die Mitte von Afrika und stelle sich vor, dass sein ganzer Reagentienkasten in Verlust geraten sei, oder dass der Inhalt aller seiner Präparatenflaschen von einem boshaften Kobold durcheinander gemengt worden ist. Den relativ schlechtesten Weg, sich den Urbeginn chemischer Thätigkeit vorzuführen, bietet der Gedanke eines glücklichen Fundes neuer Elemente; solche vermutet man eben erst, wenn man auf ungewohnte Reaktionen stösst, uns sollen aber alle Reaktionen und alle Naturstoffe chemisch noch völlig unbekannt sein. Wir haben aus den alltäglichen Erfahrungen zu den Studien, welche wir vornehmen wollen, nur den Gedanken mitgebracht, dass es Bestandteile giebt, also Stoffe, welche die Eigenschaften eines anderen, wenn sie von ihm aufgenommen werden, in einer Weise verändern, welche wir auf anderem Wege nicht nachzuahmen verstehen, und wollen diese Bestandteile für jeden Körper nach Thunlichkeit aufdecken. Wir wollen also Uranalyse treiben.

4. Wir stellen uns nun die Frage, wie man zur Kenntnis der Bestandteile kommt, und damit die (für uns eigentlich wichtigste) Vorfrage, wie man die Anzahl der verschiedenen Bestandteile kennen lernt, welche in irgend einem bestimmten Falle angenommen werden müssen. Dabei bleiben wir uns dessen bewusst, dass unsere Resultate immer nur insofern provisorische bleiben, als sich die einmal gefundenen Bestandteile bei anderen Versuchen selbst noch zerlegbar oder ineinander überführbar erweisen können. Ein heute gewonnenes Ergebnis kann unseren künftigen Entdeckungen in gar keiner Weise vorgreifen, da wir wissen, dass Prozesse, welche unter irgend welchen Bedingungen ausbleiben, unter anderen, vielleicht nur unbedeutend geänderten Bedingungen eintreten können.

---

[1]) Diese Zeitschr. 18, 347.

Gehen wir also zur Uranalyse über.

Wir sehen uns das willkürlich gewählte Untersuchungsobjekt so genau wie möglich an, um zu erkennen, ob es homogen ist, ob also jeder Teil desselben mit jedem anderen merklich übereinstimmt. Wäre dies nicht der Fall, so wollen wir zunächst zu einem homogenen (oder wenigstens anscheinend homogenen) Objekte greifen und das Studium merklich inhomogener Stoffe auf einen etwas späteren Zeitpunkt verschieben.

Ebenso wollen wir die Untersuchung solcher Körper aufschieben, welche mit der Zeit merkliche Änderungen ihrer Eigenschaften erleiden, sei es, dass dieselben durch den Einfluss z. B. der Luft bedingt sind, sei es, dass irgend ein derartiger Einfluss des Mediums oder der Gefässwände nicht zu bemerken ist. Letztere Vorgänge, bei welchen also die isolierte Substanz unbeständig ist, sind wohl überhaupt diejenigen, welche dem Chemiker die schwierigsten Aufgaben zu lösen geben, denn hier handelt es sich um eine Änderung der Bestandteile selbst.

Haben wir nun ein merklich beständiges homogenes Objekt in indifferenter Umgebung, so ist das nächste, was wir wohl instinktiv thun werden, sicherlich der Versuch, wie es sich bei verschiedenen Temperaturen verhält. Da dies so ganz selbstverständlich ist, haben unsere chemischen Vorfahren für diese Procedur nicht einmal eine besondere Bezeichnung in Anwendung gebracht. Wir wollen indessen sagen, dass wir die Temperatur unabhängig variieren; „unabhängig" ist hier so viel wie willkürlich, oder wenigstens regellos.

Die willkürliche, unabhängige Variation der Temperatur kann von Fall zu Fall sehr verschiedene Wirkungen haben. Möglicherweise geschieht gar nichts besonderes: Der Körper wird warm, wird wieder kalt, und erweist sich dann als unverändert; vielleicht wird er verändert, aber unser durch reichere Erfahrung geschärftes Auge erkennt leicht, dass daran die Gegenwart der Luft, der Flammengase oder Gefässwände schuld ist. Dann müssen wir den Stoff besser isolieren.

Es sei nun eine Veränderung gefunden, welche zweifellos dem isolierten Stoffe zukommt; diese Veränderungen können mannigfacher Art sein. Vielleicht erfolgte eine explosive Umwandlung, obwohl eine solche bei Naturprodukten nicht eben wahrscheinlich ist; es kann auch der Fall vorkommen, dass wir nur ein neues Produkt gewinnen, welches bei Zurückführung auf die gewöhnliche Temperatur nicht mehr die Eigenschaften des Ausgangsstoffes annimmt. Am wahrscheinlichsten ist es aber, dass wir entweder ein oder mehrere Produkte erhalten, welche sich wieder glatt in den Ausgangsstoff umsetzen oder mehrere Produkte, welche getrennt nicht mehr den Ausgangsstoff liefern können. An

diesen beiden Fällen haben sich auch die chemischen Begriffe entwickelt, und da auf die übrigen Fälle keine genügende Rücksicht genommen wurde, sind später vielfache Schwierigkeiten entstanden.

Wir wollen uns zunächst auch nur an diese einfachen Fälle halten; gesetzt, dass wir Schwefel in einer Retorte erhitzt haben. Es sind Dämpfe entstanden, haben sich im Halse zu Schwefelblumen niedergeschlagen, diese sind weiter geschmolzen, und der aus dem Halse ausfliessende Körper, welchen wir sogleich als geschmolzenen Schwefel erkennen, giebt in kaltes Wasser fallend eine braune, durchscheinende, elastische Masse, welche sich in Fäden ziehen lässt; beim Aufbewahren wird sie wieder hart und spröde, und ist in Schwefelkohlenstoff teilweise löslich, teilweise unlöslich. Geschmolzener Schwefel langsam erstarrend giebt bald rhombische, bald monokline Krystalle, welche sich bei einer gewissen Temperatur — ungefähr 96° — ineinander überführen lassen.

Derselbe Schwefel kann also sehr verschiedene Formen annehmen, welche indessen sämtlich leicht ineinander überführbar sind, ohne dass ein nicht umwandelbarer Rest übrig bleiben müsste. Wir betrachten daher alle diese augenfällig verschiedenen Körper als stofflich identisch. Indessen werden wir uns nicht verhehlen können, dass die Leichtigkeit der Umwandlung ein recht prekäres Unterscheidungsmerkmal ist, und dass wir also schon in diesem Punkte auf sehr wenig durchgebildete Anschauungen gestossen sind.

5. Es wird zweckmässig sein, hier eine kleine Unterbrechung unserer elementaren Betrachtungen eintreten zu lassen, um das Vorgehen des Chemikers bei dem analytischen Studium an Hand der modernen physikalisch-chemischen Erfahrungen auch noch von einer anderen Seite zu glossieren. Wir sagten, dass der Chemiker die Temperatur unabhängig variiert, und dürfen nun hinzufügen, dass er sich auch gar nicht darum kümmert, ob das Untersuchungsobjekt einer durchwegs gleichmässigen Temperatur ausgesetzt ist oder nicht. Würden wir unsere Retorte mit dem Schwefel durchaus gleichmässig temperieren, so könnten wir keinen fadenziehenden Schwefel erhalten. Es müsste sich ein Gleichgewichtszustand ausbilden, welcher nie entstehen kann, wo Temperaturdifferenzen vorhanden sind. Offenbar legt also der Chemiker auf die Auffindung von Gleichgewichtszuständen wenig Wert; es giebt sogar eine Reihe von Apparaten, bei welchen künstlich ungleichmässige Temperaturen erhalten werden, wie bei der fraktionierten Destillation. Gewiss ist dies zum wenigsten bequem, oft auch zweckdienlich, aber

andererseits müssen wir bekennen, dass die Vernachlässigung der Gleichgewichtsbedingungen auch oft von Nachteil für das Verständnis der Erscheinungen sein kann.

6. Kehren wir nun zu unserem Untersuchungsobjekte zurück, und nehmen wir an, dass wir mehr als ein Produkt erhalten haben; ferner denken wir uns diese Produkte durch indifferente Stoffe getrennt, und setzen wir voraus, dass dann bei Rückkehr zur gewöhnlichen Temperatur nicht mehr der ursprüngliche Stoff erhalten werden kann. Um ein konkretes Beispiel zu haben, denken wir uns Kalkstein in Kalk und Kohlendioxyd zerlegt, obwohl wir eigentlich nur lauter namenlose Stoffe im Sinne haben sollten.

Wir haben uns hier zunächst vor einem möglichen, wenn auch nicht gerade wahrscheinlichen Fehler zu schützen. Wir wissen, dass beispielsweise Quecksilberjodid in zwei verschiedenen Formen existiert, und dass auch oft die unter scheinbar gleichen Umständen mögliche Umwandlung der einen Form in die andere ausbleibt, obwohl sie z. B. nach dem Stande der Temperatur sehr wohl erfolgen könnte. Es müssen Keime der neuen Form zugegen sein, oder andere Stoffe, welche sie ersetzen können; aber das Quantum derselben ist ein gänzlich untergeordnetes. Wir wollen von solchen Fällen abstrahieren und setzen voraus, dass eben messbare und proportionierte Quantitäten der Produkte zur Rückbildung des Ausgangsstoffes nötig seien.

Liegt ein solcher Fall vor, dann werden wir zweifellos die Produkte als Bestandteile des ursprünglichen Körpers ansehen. Der so gefundene Unterschied von Stoffen ist eben ganz anderer Art als derjenige, welchen wir vorhin am Schwefel bemerkt haben. Dort genügten Temperaturänderungen, um den Anfangszustand wieder herzustellen, und das Quantum der Produkte war ein veränderliches; hier können manchmal kaum merkliche Verschiedenheiten der Produkte vorliegen, aber die Quantitäten der Produkte stehen in einem unveränderlichen Verhältnis; gelingt die Rückbildung des ursprünglichen Stoffes, so ist bei derselben jedes der Produkte in dem Verhältnis erforderlich, in welchem es vorhin entstanden war; keine wägbare Spur derselben darf fehlen. Gleichwohl leidet unsere Nomenclatur auch hier wieder an gewissen Mängeln, welche sofort ins Auge springen, wenn man sich denkt, dass die Produkte der Umsetzung nicht getrennt werden. In manchen Fällen wird dann bei Rückkehr der ursprünglichen Temperatur auch Rückbildung des ursprünglichen Körpers erfolgen, in anderen aber nicht. Es ist also das Beisammensein der Produkte zwar eine notwendige

Vorbedingung für die Rückbildung, aber oft eine nicht zureichende. Erfolgt die Rückbildung, so haben wir daran keine Bemerkung zu knüpfen, aber wenn sie ausbleibt, so wird die Beurteilung des früher Geschehenen eine recht schwankende. Manchmal setzt man sich darüber hinweg, wie bei dem Zerfall von Silberoxyd in Silber und Sauerstoff; in anderen Fällen spricht man von einer tiefgehenden Zersetzung, von einer Änderung der Bestandteile selbst. Manchmal ist man im Zweifel, ob die Rückbildung wirklich ganz ausbleibt oder nur ungemein langsam vorgeht.

Jedenfalls muss zugestanden werden, dass wir auf die Umkehrbarkeit chemischer Prozesse wenig Gewicht zu legen gewohnt sind, und dass wir diesbezüglich von Fall zu Fall recht willkürlich vorzugehen pflegen.

Es kann auch z. B. bei trockener Destillation organischer Körper noch vorkommen, dass die Produkte des Körpers, dessen Temperatur wir verändern, sich fortschreitend ändern, indem zu verschiedenen Zeiten genommene Proben merkliche Verschiedenheiten aufweisen. Dann stehen wir jedenfalls vor einem Vorgang, dessen Erforschung in diesem Stadium der Untersuchung keinen Erfolg verspricht, es wäre denn, dass wir durch geduldige Fortsetzung der Temperatureinwirkung schliesslich doch auf gleichbleibende Produkte kommen.

Das Resultat unserer Betrachtungen über die Einwirkung von Temperaturänderungen auf isolierte Stoffe ist also, dass wir solche Stoffe als materiell identisch ansehen, welche ohne Zuhilfenahme anderer Stoffe ineinander — und zwar gegenseitig — umwandelbar sind; und dass wir dort von stofflicher Verschiedenheit zu sprechen pflegen, wo diese Bedingung nicht erfüllt ist.

Als sicher verschieden betrachten wir Stoffe, deren gegenseitige Umwandlung niemals und auch nicht auf Umwegen gelingt; wenn wir aber auf Umwegen zu diesem Ziele gelangen können, so sind wir im Zweifel, ob wir die vorhandene Verschiedenheit der Stoffe besonders beachten oder vernachlässigen sollen, und gleichartige Erscheinungen dieser Art deuten wir dann verschieden je nach dem jeweiligen Stande unserer theoretischen Ansichten, ja oft ohne irgend welche Beweggründe.

7. Die Missachtung der Gleichgewichtsbedingungen bei chemischen Reaktionen, welche der „reinen Chemie" eigentümlich ist, zeigt sich auch darin, dass auf den herrschenden Druck kein Gewicht gelegt wird. Als vor ca. 30 Jahren Debray Kalkstein im Vakuum eines Quecksilbermanometers erhitzte, bemerkte er, dass jeder Temperatur ein anderer

Gleichgewichtsdruck entspricht, und dass also der Zersetzungsprozess des Kalksteines begrenzt und umkehrbar ist Alle Welt staunte damals dies ungewohnte Resultat an, und doch bemerkte kein Chemiker, dass Debray gar nicht eigentlich chemisch operiert hat. Der richtige Chemiker der alten Schule kümmert sich nur um die Produkte eines Prozesses, trachtet daher die Zersetzung in jeder Beziehung zu fördern, da er sich nur um die Stoffe selbst interessiert. Nie fällt es ihm ein zu versuchen, ob man den Vorgang hemmen kann, wenn man einem der Produkte den Ausweg zum Entschlüpfen irgendwie verlegt.

8. Wir haben uns bisher mit den Veränderungen befasst, welche ein Untersuchungsobjekt unter dem Einflusse von Temperaturänderungen in einem indifferenten Medium erleiden kann; alle Stoffe, welche mit unserem Probekörper in Berührung standen, sollten durch ihre Gegenwart oder Abwesenheit keine merkliche Änderung der Erscheinungen bewirken. Nun gehen wir zu Versuchen über, bei welchen gerade dieser Moment ausschlaggebend ist. Wir denken uns also Stoffe gegeben, welche sich bei Temperaturänderungen nicht glatt und gegenseitig ineinander umwandeln lassen, und daher müssen wir in jedem derselben wenigstens einen besonderen Bestandteil voraussetzen, und wollen zusehen, inwiefern man dazu kommt, die Zahl dieser Bestandteile eventuell als grösser anzunehmen. Wir gehen also zu Mischungsversuchen über.

Das absolute Gewicht der gemischten Körper spielt erfahrungsgemäss keine Rolle, wohl aber die Grösse der Gewichtsverhältnisse. Für die willkürliche Änderung der Gewichtsverhältnisse können wir uns ebenfalls eines modernen Ausdruckes bedienen, indem wir sagen, dass wir diese Gewichtsverhältnisse unabhängig variieren. Haben wir N ursprüngliche Stoffe, so verfügen wir bei den zu machenden Versuchen über $N - 1$ unabhängige Variationen der Mischungsverhältnisse der ursprünglichen Körper.

Sind die gemischten, verschiedenen Stoffe nicht völlig indifferent, so können die eintretenden Veränderungen abermals sehr verschiedener Natur sein, und uns bleibt kein Ausweg, als die besonderen Fälle der Reihe nach durchzunehmen. Ein häufiges Resultat ist, dass sich eine homogene Mischung ergiebt; dann haben wir aber meist auch den Versuch umsonst gemacht, denn wenigstens ein Körper muss doch immer entstehen. Immerhin könnten wir auch hier schon ein analytisches Ergebnis gewonnen haben, wenn es uns gelingt, auf diesem Wege irgend einen anderen bekannten Stoff zu gewinnen; seine Zusammensetzung ist dann synthetisch aufgedeckt. Auch können sich zu ver-

schiedener Zeit in genau gleicher Weise hergestellte Mischungen merklich unterscheiden, je nachdem eben ihr Alter ein verschiedenes ist. Doch bietet dies höchstens ein Problem für weitere Arbeiten.

Interessanter ist der Fall, dass mehr als eine homogene Mischung erhalten wird, vorausgesetzt, dass sie einzeln nicht ineinander umwandelbar, also sicher stofflich verschieden sind. Es kann beispielsweise ein ungelöster Rückstand übrig geblieben sein, es ist ein Niederschlag entstanden, Gasblasen sind aufgetreten u. s. w.

Die Chemie verfügt über eine ganze Reihe von Ausdrücken zur Bezeichnung solcher Produkte, aber sie besitzt keinen, welcher alle möglichen Spezialfälle umfassen würde, ohne ihrer näheren Beschreibung vorzugreifen. Erst in der Gibbsschen Theorie ist ein Ausdruck hierfür geschaffen worden, nämlich das Wort Phase.

Nehmen wir also an, dass mehrere stofflich verschiedene Phasen entstanden sind. Sollte ihr Zustand von der Zeit abhängig sein, so werden wir jedenfalls so lange warten, bis weitere Veränderungen nicht mehr merklich sein werden, oder wir werden trachten, den Einfluss der Zeit durch besonders rasches Arbeiten, Erniedrigung der Temperatur und ähnliche Mittel auszuschalten.

Wir prüfen zunächst, ob die räumlich getrennten, isolierten Phasen ineinander überführbar sind, und setzen sie als nicht überführbar, also verschieden voraus.

Dann gehen wir aber daran festzustellen, ob nicht durch passende Wahl der Mischungsverhältnisse jede von den vorliegenden Phasen allein darstellbar ist. Mischt man beispielsweise Amylalkohol mit Wasser, so erhält man zwei Phasen; aber die eine allein kann gewonnen werden, wenn man zu Wasser vorsichtig den Alkohol zufügt und jedesmal schüttelt; die andere, wenn man umgekehrt zu Amylalkohol Wasser zusetzt. In solchen Fällen haben wir wenigstens keine neuen Bestandteile aufgefunden, die ursprünglichen Körper sind zugleich Bestandteile der gewonnenen Phasen. Anders wird dies, wenn gleich oder später Phasen entstehen, welche einzeln nicht aus den ursprünglichen Körpern aufgebaut werden können, oder welche doch bei jedem Versuch der Spaltung andersartige Produkte geben als jene, von welchen wir ausgegangen sind.

Besonders wichtig ist also für uns der Fall, dass Phasen entstehen, welche aus den ursprünglichen Körpern nicht einzeln darstellbar sind, und zwar schliesst man dann instinktiv, dass jeder unvermuteten, die Zahl eins überschreitenden Phase das Vorhandensein eines besonderen Bestandteiles in den ursprünglichen Körpern entspricht. Nimmt man

beispielsweise Regenwasser und setzt Alkohol zu, so erhält man eine homogene Phase: verwendet man aber Brunnenwasser, so ergeben sich wenigstens zwei Phasen, nämlich noch ein Niederschlag. Der Niederschlag allein kann aus Brunnenwasser und Alkohol nicht gewonnen werden, und die homogene Flüssigkeit wenigstens nicht mit den gleichen Eigenschaften, als wenn neben ihr der Niederschlag auftritt. Hat man ϱ verschiedene Phasen dieser Art erhalten und N ursprüngliche Stoffe dabei verwendet, so setzt man die Zahl der neugefundenen Bestandteile gleich $\varrho - 1$ und ihre Gesamtzahl natürlich $N + \varrho - 1$.

9. Das eben betonte Zurückgehen des Chemikers auf die Bildung einzelner Phasen ohne Nebenprodukte scheint mir in gewisser Beziehung geradezu genial zu sein; es zeugt von dem bewunderungswürdigen Geschick des Chemikers, sich in der überwältigenden Fülle von Erscheinungen zurecht zu finden. Seit jeher sind die Chemiker diesen Weg gegangen, ohne zu ahnen, welche Begründung ihrem Verfahren zu geben ist. Um das wunderbare dieses chemischen Gebahrens klarzulegen, muss ich mich auf jene Entwicklungen berufen, welche mich zur Ableitung der einfachen Proportionen geführt haben[1]. Dort habe ich gezeigt, dass an der quantitativen Umsetzung von beliebig (also willkürlich) zusammengesetzten Mischungen aus n Bestandteilen wenigstens $n + 1$ ursprüngliche plus neue Mischungen beteiligt sein müssen. So sehr naheliegend diese ganze Überlegung ist, so bin ich doch recht spät und nach vielen Umwegen auf dieselbe verfallen, weil sie dem heutigen chemischen Denken ganz abseits liegt; auch findet sich, von Richter abgesehen, in der ganzen chemischen Litteratur nirgends auch nur eine Spur davon, dass sich die Chemiker dieses Satzes bewusst wären. Ich glaube nun, dass jeder Chemiker ebenso überrascht sein wird, wie ich selbst es war, als ich zum ersten Male dahinter kam, dass der Chemiker diese $n + 1$-Regel schon bei den allerersten analytischen Untersuchungen benützt. Er geht von N verschiedenen Stoffen aus und erwartet, aus ihnen eine homogene Mischung zu erhalten, nachdem er N Bestandteile in ihnen voraussetzt. Auch wenn er mehr Phasen gewinnt, so will er jede von ihnen allein herstellen, nachdem eben aus N Stoffen mit N Bestandteilen nur ein Produkt notwendig entstehen muss. Zeigt nun der Versuch, dass gewisse Phasen nur gemeinsam darstellbar sind, so verwirft er die Annahme von N Bestandteilen als falsch und schliesst aus

[1]) Diese Zeitschr. 22, 259—260.

ϱ neuen Phasen, welche nur gleichzeitig entstehen können, auf $N + \varrho - 1$ Bestandteile. Er hat dann eben von den unbekannten n Bestandteilen N ursprüngliche und ϱ neue Mischungen, und setzt

$$n = N + \varrho - 1, \text{ d. h. } N + \varrho = n + 1.$$

Wir wissen allerdings auch schon, dass diese Schlussweise nur dann exakt ist, wenn die fraglichen Stoffe durchweg willkürliche Zusammensetzung haben, und dass sie daher bei chemischen Verbindungen versagen kann[1]); aber über die so entstehenden Irrtümer setzt sich der Chemiker mit Leichtigkeit hinweg. Er kann nach der $n + 1$-Regel die Zahl der Bestandteile nie zu gross, sondern nur zu klein finden. Ergiebt sich also, dass er geirrt, und dass noch weitere Bestandteile vorliegen, so korrigiert er seine bisherige Ansicht mit dem grössten Vergnügen und neuer Freude: er hat ja noch weitere neue Bestandteile entdeckt.

Vielleicht ist diese Überlegung geeignet, darzuthun, wie sehr ich im Rechte war, als ich den Satz, dass wir die Zahl der Bestandteile bei chemischen Verbindungen nie genau anzugeben wissen, zum Fundamente meiner Ableitung der Proportionen machte. Nichts weiss der Chemiker so gewiss, als dass er die Zahl der Bestandteile nicht voraus kennt.

10. Die Betrachtungen über Uranalyse noch völlig unbekannter Rohstoffe könnten noch in vieler Beziehung vervollständigt werden; da jedoch das Thema keineswegs übermässig interessant ist, begnügen wir uns damit, durch das bisher gesagte den Geist gekennzeichnet zu haben, in welchem derartige vorurteilsfreie Untersuchungen geführt werden müssen. Nur einige Bemerkungen mögen noch hinzugefügt werden.

Manchmal ergiebt sich, dass die aus vermeintlich identischem Rohmateriale hergestellten Phasen sich noch in Farbe, Geruch, Geschmack und dergl. unterscheiden. So erhielt beispielsweise Victor Meyer mit synthetisch dargestelltem Benzol eine Farbreaktion nicht, welche mit Benzol aus Steinkohlentheer eintritt und bis dahin für ein Attribut des reinen Benzols selbst betrachtet worden war. In allen solchen Fällen schliesst der Chemiker, dass die unvermutet vorgefundene Variation durch weitere, bisher unvermutete Bestandteile der Rohstoffe bedingt ist, und dass die vermeintlich identischen Rohstoffe sich eben durch verschiedene Zusammensetzung aus diesen Bestandteilen unterscheiden. In konsequenter Verfolgung dieses Gedankens fand V. Meyer im Benzol aus Steinkohlentheer das bisher übersehene Thiophen.

---

[1]) loc. cit.



Der Chemiker sucht in solchen Fällen den zu vermutenden Bestandteil als neue Phase abzuscheiden, sei es mit anderen Bestandteilen zusammen, sei es in ganz reiner Form.

Der Fall, welchen wir jetzt in Betracht gezogen haben, ist besonders lehrreich. Der Chemiker weiss aus Erfahrung, dass sich die Eigenschaften eines Stoffes mit den physikalischen Umständen, z. B. mit der Temperatur oder dem Druck ändern; er ist sich also dessen bewusst, dass eine Prüfung gegebener Stoffe auf ihre Verschiedenheiten streng nur unter gleichen physikalischen Umständen erfolgen kann. Findet sich aber dann noch eine Verschiedenheit, so führt er sie stets auf eine Verschiedenheit der Zusammensetzung zurück.

Bezeichnen wir nun jede absichtliche oder zufällige Änderung der Zusammensetzung einer Phase als eine stoffliche Variation der Phase, so finden wir, dass sich der Chemiker auch der Unterscheidung abhängiger und unabhängiger stofflicher Variationen bewusst ist. Es giebt ja Fälle genug, in welchen er eine stoffliche Variation seiner koëxistenten Phasen verständlich findet und sie ganz richtig durch Temperaturänderungen oder Änderungen des Mischungsverhältnisses der ursprünglichen Körper erklärt. Er ist sich auch dessen bewusst, ob er in einem Falle eine Variation zu gewärtigen hat oder nicht, und wird also eventuell durch das unerwartete Eintreten einer Variation überrascht sein. Jede solche unerwartete unabhängige Variation giebt ihm die Überzeugung, dass noch eine neue Phase gebildet werden kann, ohne dass die physikalischen Umstände geändert zu werden brauchen. Und dabei kalkuliert er weiter, dass die Ausscheidung der neuen Phase die früher vorhandene unabhängige und unvermutete Variation aufheben wird, d. h. sie in eine abhängige Variation verwandeln muss. Gewiss denkt dies der Chemiker in ganz anderer Form, aber in der Sache ist die hier gegebene Darstellung richtig: Ohne es zu ahnen, setzt der Chemiker die Summe aus den unabhängigen stofflichen Variationen und der Anzahl Phasen konstant.

11. Wir wollen auf diesen Punkt alsbald wieder zurückkommen. Jetzt richten wir zunächst noch unsere Aufmerksamkeit auf den Umstand, dass der Chemiker jede merklich beständige Verschiedenheit seiner Studienobjekte durch verschiedene qualitative oder quantitative Zusammensetzung derselben zu erklären sucht. Er setzt also a priori voraus, dass derartige Verschiedenheiten durch verschiedene Zusammensetzung der Naturstoffe erklärlich sind. Man wird nicht behaupten können, dass diese Voraussetzung in allen Fällen richtig sein muss;

aber gleichwohl muss sie als die Haupthypothese der Chemie bezeichnet werden, und Erscheinungen, welche dieser Voraussetzung nicht entsprechen, können durch chemische Untersuchungen überhaupt nicht verfolgt und aufgeklärt werden. Wenn man einen Eisenstab variablen magnetisierenden Kräften aussetzt, so zeigt er einen entsprechend variablen remanenten Magnetismus. Eine chemische Untersuchung dieser Erscheinung könnte nur darauf hinausgehen, zu zeigen, dass das Eisen oder irgend welche Verbindung desselben in wenigstens zwei verschiedenen Modifikationen von verschiedener, aber konstanter Magnetisierbarkeit existiert, welche ineinander umwandelbar sind und durch ihr jeweiliges Mengenverhältnis die momentanen magnetischen Eigenschaften des scheinbar homogenen Eisenstabes bedingen. Man mag über eine derartige Annahme denken wie man will, sie wird dem Chemiker als die einzig ihm zusagende, dem Geiste seiner Methoden entsprechende angesehen werden müssen, und wenn er sich der Untersuchung des vorliegenden Falles zuwendet, wird er unbedingt die Trennung und Reindarstellung dieser hypothetischen Bestandteile anstreben müssen. So lange kein derartiger Versuch gemacht ist, kann die Frage nur als chemisch noch nicht untersucht betrachtet werden; sie ist unerledigt, so lange jeder derartige Versuch fehlschlägt, denn dann kann immer noch später einmal die chemische Lösung des Problems gelingen; die chemische Lösung der Frage besteht eben in der Zerlegung eines Körpers von variablen Eigenschaften in Bestandteile, in Phasen mit beständigen Eigenschaften, sowie Rückbildung des ursprünglichen Körpers aus diesen Bestandteilen. Könnte nun irgendwie erwiesen werden, dass eine derartige Trennung des Eisens unmöglich ist, dann wäre der Fall für den Chemiker dahin abgethan, dass seine Wissenschaft mit der vorliegenden Frage überhaupt gar nichts zu thun habe.

Es ist bemerkenswert, dass den chemischen Denkweisen implicite die Annahme zu Grunde liegt, die isolierten, reinen Bestandteile seien immer beständige, von dauernden Änderungen (im Sinne des Herrn Duhem) freie Substanzen. Wo die jetzt ausgesprochenen Annahmen nicht richtig sind, hat die Chemie nichts zu suchen, weil sie nichts chemisches finden kann. Dies ist auch der Grund, warum ich die Annahme von Bestandteilen in der Chemie für gänzlich unentbehrlich halte. Wollte man sie aufgeben, dann müsste man auch die Chemie in ihrer jetzigen Begrenzung fallen lassen und sie mit anderen Wissensgebieten verschmelzen.

Immerhin kann es auch dauernde, thermodynamisch nicht umkehrbare Zustandsänderungen auf chemischem Gebiete geben, oder (genauer

gesprochen) Zustandsänderungen, welche auch dann nicht als thermodynamisch umkehrbare betrachtet werden können, wenn sie als aus einer kontinuierlichen Reihe von Gleichgewichtszuständen bestehend gedacht werden. Ein Beispiel dieser Art liefern die Zustandsänderungen des Schwefels, bei welchen die in Schwefelkohlenstoff lösliche Modifikation in die unlösliche übergeht; aber das *chemische* dieser Erscheinung besteht eben darin, dass die beiden Modifikationen trennbar und in reiner, beständiger Form darstellbar sind; und dass durch Mischung derselben in entsprechend variierten Gewichtsverhältnissen direkt jene Schwefelformen erhalten werden können, welche sich anders nur allmählich unter dem Einflusse von Temperaturänderungen bilden.

12. Wir haben gesehen, dass das Ziel der chemischen Operationen darin liegt, alle Variationen in den Eigenschaften des Stoffes, so weit sie nicht offenbar durch physikalische Umstände bedingt sind und nicht mit Wiederherstellung der gleichen physikalischen Bedingungen verschwinden, auf Variationen der Zusammensetzung zurückzuführen. Zugleich haben wir gesehen, dass der Chemiker instinktiv in einem jeden Phasensystem die Summe aus den unabhängigen stofflichen Variationen und die Summe der koëxistenten Phasen als konstant ansieht.

Wer mit der *Phasenregel* des Herrn *Gibbs* vertraut ist, wird in dieser Ansicht leicht die Spur jener Ideen wiederfinden, welche durch die Phasenregel in so unvergleichlicher Klarheit und Vollständigkeit geboten werden. Haben Chemiker wegen Vernachlässigung der Gleichgewichtsbedingungen auch die Phasenregel nicht selbst entdecken können, so sind sie doch dieser Entdeckung nahe gekommen. Ich will nun hervorheben, dass ich es als unerlässliche Notwendigkeit betrachte, die Phasenregel schon in den elementarsten chemischen Unterricht einzuführen. Selbstverständlich kann dabei an eine Begründung der Phasenregel im Sinne der Theorien des Herrn *Gibbs* nicht gedacht werden, allein eine solche Begründung ist auch völlig überflüssig; man muss vielmehr die Phasenregel in der Chemie direkt als die *Definitionsgleichung* der Zahl „unabhängiger“ Bestandteile ansehen, d. h. als Definitionsgleichung der Anzahl der unter den momentan eingehaltenen Umständen *erkennbaren* Bestandteile.

Es ist hier nicht der Ort nachzuweisen, wie dem Elementarunterrichte eine für diesen Zweck geeignete Form erteilt werden könnte; aber es muss betont werden, dass präcise Definition chemisch identischer und chemisch verschiedener Stoffe nur auf Grund der Phasenregel möglich ist. *Stofflich identisch sind Phasen, welche koëxistierend*



der Phasenregel für einen Bestandteil entsprechen. Alle anderen Körper sind chemisch verschieden.

Nach dieser Definition erscheinen allerdings z. B. schon Graphit und Diamant bei gewöhnlicher Temperatur (ebenso wie etwa roter und amorpher Phosphor) als chemisch verschiedene Stoffe; als solche erweisen sie sich aber auch durch ihr Verhalten bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck. Wird dies unter anderen Verhältnissen anders, dann wird man auch wieder durch die Phasenregel die zutreffende Antwort erhalten. Natürlich darf chemische Identität nicht mit bloss identischer Elementarzusammensetzung verwechselt werden. Wenn man aber in gewissen Fällen diesen Unterschied genau wahrnimmt, dann liegt kein Grund zur Vernachlässigung desselben in anderen Fällen vor.

Die Phasenregel allein gestattet auch eine scharfe Definition chemischer Individuen zu geben. Chemische Individuen sind Phasen, welche in einem Phasensystem mit wenigstens einer unabhängigen Variation entstanden sind, und bei allen, mit dem Bestande des Phasensystems verträglichen Variationen merklich konstante Zusammensetzung behalten. Damit ist natürlich nicht gesagt, dass eine chemische Verbindung nie ihre Zusammensetzung durch Aufnahme anderer Körper ändern kann, aber für jedes chemische Individuum muss es doch wenigstens ein variationsfähiges Phasensystem geben, in welchem es in konstanter Zusammensetzung entsteht. Wenn man auch z. B. Mineralien als chemische Verbindungen hinnimmt, so setzt man sich der Möglichkeit von Irrtümern aus, denn bei der Bildung von Mineralien sind wir nicht dabei gewesen, und die konstante Zusammensetzung derselben kann manchmal von ganz zufälligen Umständen bedingt sein. Von Rechts wegen ist jedes chemische Individuum ein Kunstprodukt, ein Präparat.

13. Nachdem die wesentlichen chemischen Grundbegriffe nur mit Hilfe der Phasenregel des Herrn Gibbs exakt definiert werden können, halte ich es für zweifellos, dass man mit der Zeit unausweichlich wird der Phasenregel auch auf rein chemischem Gebiete eine wichtige Stelle einräumen müssen. Der originellste Begriff, welcher durch die Phasenregel in die Chemie eingeführt wird, ist jener der „unabhängigen“, unter den jeweilig eingehaltenen Umständen erkennbaren Bestandteile. Da ihre Zahl in jedem Falle durch den Versuch selbst festgestellt werden muss, so ergiebt sich durch Einführung derselben in die Chemie sogleich eine prinzipielle Aufklärung der sogenannten katalytischen Vor-

gänge; denn es ist ohne weiteres klar, dass die Gegenwart gewisser Stoffe bestimmte Reaktionen ermöglichen kann, welche bei deren Abwesenheit ausbleiben, weil sie die Zahl der erkennbaren Bestandteile ändern kann. Ein beliebig kompliziert zusammengesetztes chemisches Individuum muss sich isoliert als ein einziger Stoff verhalten, so als hätte es überhaupt nur einen Bestandteil. Erst mit dem Hinzutreten anderer Körper kann dies anders werden. Die Zahl der erkennbaren Bestandteile eines jeden chemischen Individuums ist also prinzipiell als veränderlich und a priori unbekannt anzusehen.

Erfolgt nun irgend eine Umsetzung, so bleibt es allerdings zunächst noch unentschieden, ob sie als eine thermodynamisch umkehrbare betrachtet werden kann oder nicht. In letzterem Falle haben wir einen Vorgang vor uns, bei welchem die Quantität der Bestandteile nicht mehr konstant ist wie bei der oben erwähnten allmählichen Umwandlung des löslichen Schwefels in unlöslichen; man kann für ein Zeitelement (welches in der Praxis natürlich keineswegs unendlich kurz zu sein braucht) einen solchen Prozess immer noch der Phasenregel des Herrn Gibbs unterordnen, aber den ganzen Verlauf des Prozesses wird man nicht mehr durch die Theorie des Herrn Gibbs übersehen können, sondern wird zu einer allgemeineren Theorie greifen müssen, wie es jene des Herrn Duhem ist. Eine weitere Verfolgung dieser Frage würde indessen weit über den Rahmen elementarer chemischer Betrachtungen hinausgehen.

Immerhin dürfte durch die vorstehenden Erwägungen gezeigt sein, dass in der Chemie selbst der Fundamentalbegriff „Bestandteil“ ein sehr schwankender und unbestimmter ist. Dies geht ja schon daraus hervor, dass man mit dem Worte Bestandteil so häufig Adjektive verbinden muss. Aus den Bestandteilen eines Stoffes soll auch der Stoff selbst rekonstruierbar sein, was häufig nicht der Fall ist. In den „unabhängigen“ Bestandteilen der Phasenregel (welche man passend auch als „derzeit erkennbare Bestandteile“ bezeichnen könnte) haben wir Bestandteile, aus welchen die Verbindungen und Mischungen auf eine thermodynamisch umkehrbare Weise entstehend gedacht werden können; die genaue Beachtung dieser Art von Bestandteilen wäre also wohl geeignet, das eingehendere Studium der chemischen Prozesse zu erleichtern.

14. Wenn ich die wesentlichen Resultate dieser Arbeit resumieren soll, so bringt mich dies in Verlegenheit, da es sich hier weniger um Detailfragen, als um eine besondere Art unbefangener Betrachtung der

Gesamtheit chemischer Erscheinungen handelt, und eine solche natürlich nur schwer mit wenigen Worten charakterisiert werden kann.

Es sind Betrachtungen über Analyse von Naturstoffen angestellt worden, wenn noch alle benützten Stoffe völlig unbekannt sind, und es ist gefunden worden, dass sich der Chemiker hierbei unbewusst von einer Regel leiten lässt, welche ich die $n+1$-Regel genannt habe. Indessen kann diese Regel die Anzahl Bestandteile zu klein geben.

Der Chemiker beachtet bei seinen Arbeiten die Gleichgewichtsbedingungen seiner Phasensysteme nicht hinreichend. Auf Grund der Gibbsschen Phasenregel ist eine exakte Definition stofflich identischer und stofflich verschiedener Körper gegeben worden; ebenso eine Definition chemischer Verbindungen.

Es ist auf die Wichtigkeit der „unabhängigen" Bestandteile der Gibbsschen Phasenregel für die Chemie hingewiesen worden und ebenso auf deren Veränderlichkeit mit den Umständen.

Kladno, am 11. November 1897.

Zur Dissociation des Stickstoffhyperoxyds.

Von

K. Schreber.

1. Von allen dissociierenden Gasen ist das Stickstoffhyperoxyd $N_2 O_4$ am genauesten untersucht.

Nach einigen älteren Versuchen gaben Deville und Troost[1]) eine vollkommenere Versuchsreihe. Die genauesten und umfangreichsten Beobachtungen rühren von den Herren Ed. und Lad. Natanson[2]) her. Dieselben beobachteten nach zwei verschiedenen Methoden, von denen die zweite, welcher sie die grössere Genauigkeit zuschreiben, im Prinzip der von Dumas gleicht, die Dichte des Gasgemisches bei verschiedenen Temperaturen und Drucken.

Ihre Beobachtungen verglichen die Herren Natanson mit den theoretischen Formeln von Gibbs, Boltzmann u. s. w. und kamen dabei zu dem Resultat, dass diese Formeln ihren Experimenten nicht entsprächen[3]).

Diese Abweichung zwischen Theorie und Versuch hat A. J. Swart[4]) zu verringern versucht, indem er annahm, dass die Dämpfe von $N_2 O_4$ und NO_2 jeder für sich bei Vermeidung von Dissociation nicht hinreichend genau den einfachen Gasgesetzen gehorchen, sondern für sie das Gesetz von van der Waals benutzt werden müsse. Es war vorauszusehen, dass diese Rechnung nicht ausreichen würde, die Abweichungen klarzustellen, denn weder $N_2 O_4$ noch NO_2 haben eine Konstitution, welche eine besonders grosse Abweichung von den einfachen Gasgesetzen vermuten lässt. Und so ist denn auch trotz der sehr umständlichen Rechnung die erzielte Verbesserung nicht sehr bedeutend. Ich greife, um den geringen Wert dieser Verbesserung zu zeigen, aus den Tabellen von Swart zwei Reihen heraus, bei denen die Abweichung zwischen Beobachtung und Rechnung besonders gross ist. Es sei p_o der beobachtete Druck, p_v der unter Annahme der Gesetze der vollkom-

[1]) Compt. rend. 64, 237 (1867).

[2]) Wied. Ann. 24, 454 (1885) und 27, 606 (1886).

[3]) Vergl. Diskussion loc. cit. 617 u. 618.

[4]) Diese Zeitschr. 7, 120 (1891).

menen Gase, p_w der aus dem Gesetz von van der Waals berechnete Druck. f_v, f_w geben die Differenzen der Beobachtung und Rechnung.

t	p_0	p_v	f_v	p_w	f_w
73·8°	49·7	71·8	+ 22·1	70·9	+ 21·2
74·2°	64·8	92·2	+ 27·4	90·5	+ 25·7

Wie man sieht, sind die Unterschiede zwischen f_v und f_w ganz unwesentlich. Es muss also der Grund der von den Gebr. Natanson konstatierten Abweichung anderwärts gesucht werden.

2. Die Dissociation von Stickstoffsuperoxyd geht bekanntlich vor sich nach der Gleichung:

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2.$$

Für diesen Fall der Dissociation, dass die Zahl der Molekeln um 1 steigt, liefert die Thermodynamik[1]) folgende Gleichung

$$K = \frac{c_2^2}{c_1} = a \cdot e^{-b/T} \cdot \frac{T}{p}. \tag{1}$$

Hierin sind

a und b Konstante,

T und p absolute Temperatur und Druck des Gemisches,

c_1 und c_2 die numerischen Konzentrationen von N_2O_4, bez. NO_2.

Bezeichnen wir die Zahl der im Gemisch vorhandenen Molekeln N_2O_4 mit n_1, die von NO_2 mit n_2, so ist also:

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \qquad c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}.$$

Da die Dissociation nur zwei gleiche Molekeln liefert, so kann man stets die Konzentrationen c_1, c_2 aus der durch die gegebene Masse bedingten Zahl N der Molekeln N_2O_4 und dem Dissociationsgrad γ berechnen. Sind von den N gegebenen Molekeln $N\gamma$ dissociiert, so ist

$$n_1 = N(1-\gamma) \qquad n_2 = 2N\gamma,$$

also

$$c_1 = \frac{1-\gamma}{1+\gamma} \qquad c_2 = \frac{2\gamma}{1+\gamma}.$$

Der Dissociationsgrad lässt sich aus der beobachteten Dichte d des Gemisches und der theoretischen Dichte D des nicht dissociierten N_2O_4 berechnen nach der bekannten Formel $d/D = 1/1+\gamma$; also

$$\gamma = \frac{D-d}{d}.$$

Somit erhält man für die Dissociationskonstante

[1]) Vergl. Planck, Thermodynamik S. 209 (1897).

$$K = \frac{4\gamma^2}{1-\gamma^2} = \frac{4(D-d)^2}{D(2d-D)}. \tag{2}$$

Die Herren **Natanson** haben bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck die Dichte d beobachtet. Will man nun prüfen, ob diese Beobachtungen dem durch Vereinigung von (1) und (2) entstehenden Gesetz

$$\frac{4(D-d)^2}{D(2d-D)} = a.e^{-b/T}\cdot\frac{T}{p} \tag{3}$$

gehorchen, d. h. ob die Grössen a und b wirklich konstante, von p und T unabhängige Grössen sind, so muss man aus jedem beobachteten d zunächst die linke Seite, die Dissociationskonstante K berechnen.

3. Da Beobachtungen niemals fehlerfrei sind, so wird auch die aus d zu berechnende Konstante K mit einem Fehler behaftet sein, und die Grösse dieses Fehlers wird entscheiden, ob man berechtigt ist, K zu weiteren Rechnungen zu verwenden oder nicht.

Es sei an Stelle der dem gegebenen Druck und Temperatur entsprechenden Dichte d die fehlerhafte Dichte $d + f_1$ beobachtet worden; dann erhalten wir auch die Dissociationskonstante behaftet mit einem Fehler F_1

$$K + F_1 = \frac{4(D-d-f_1)^2}{D(2d-D-2f_1)}.$$

Durch geeignete Umformungen erhält man hieraus für das Verhältnis V_1 des relativen Fehlers der Dissociationskonstanten zum relativen Fehler der beobachteten Dichte

$$V_1 = -\frac{F_1}{K}\cdot\frac{d}{f_1} = \frac{(D-d) + f_1\left(1 - \frac{D}{2d}\right)}{\left(d - \frac{D}{2}\right)\left(\frac{D}{d} - 1\right)^2 + f_1\left(\frac{D}{d} - 1\right)^2}.$$

Für alle Beobachtungen, in denen d von den beiden Grenzwerten D und $D/2$ weiter entfernt ist, als der mögliche Fehler f_1 beträgt, darf man in dieser Gleichung auf der rechten Seite $f_1 = 0$ setzen und erhält dann

$$V_1 = \frac{2d^2}{(2d-D)(D-d)}. \tag{4}$$

Diese Gleichung ist also auf die Beobachtungen der Gebr. **Natanson** in der Nähe von 151° nicht mehr anzuwenden; bei diesen hängt das Verhältnis vom absoluten Wert des Fehlers selbst ab; jedenfalls aber ist es sehr gross.

Auch die theoretische Dichte D wird, da sie aus experimentellen Zahlen berechnet wird, mit einem Beobachtungsfehler f_2 behaftet sein.

Durch eine der eben ausgeführten ähnliche Rechnung erhält man für das Verhältnis V_2 des durch den Fehler in D bedingten relativen Fehlers von K zum relativen Fehler von D den Wert

$$V_2 = \frac{F_2}{K} \cdot \frac{D}{f_2} = \frac{d^3}{D(D-d)(2d-D)} = \frac{V_1}{2} \cdot \frac{d}{D}. \qquad (5)$$

Der Einfluss eines Fehlers in D auf den Wert von K ist also, selbst wenn sein absoluter Wert gleich dem in d sein sollte, höchstens die Hälfte vom Einfluss des Fehlers in d; er kann bis auf $^1/_4$ abnehmen.

In der unten folgenden Tabelle 1 habe ich V_1 und V_2 für die in der zweiten Arbeit der Herren Natanson veröffentlichten Zahlen berechnet, und zwar habe ich dazu die unmittelbar aus dem Bobachtungsmaterial sich ergebenden Zahlen[1]) benutzt.

Um über den absoluten Wert des möglichen Fehlers der Beobachtungen eine Schätzung zu haben, habe ich nicht die Beobachtungsmethode untersucht, sondern direkt aus dem Zahlenmaterial einen Anhalt gesucht. Es finden sich nämlich einmal in der Tabelle zwei benachbarte Reihen, in welchen die Änderungen der Temperatur und des Druckes gleichgerichtete Änderungen der Dichte bedingen:

Nr.	t	p	d
41	74·15	64·75	1·6415
38	73·53	67·72	1·6323

Im Versuch 38 ist die Temperatur niedriger, der Druck grösser als im Versuch 41. Es ist also zu erwarten, dass die Dichte grösser ist, nach Analogie mit den übrigen Zahlen zu schliessen, vielleicht 1·648. Statt dessen findet man in der Tabelle 1·632; es ist also hier eine Differenz von 1 % vorhanden. Wollte man nun auch annehmen, dass diese Differenz auf beide Beobachtungen gleichmässig verteilt ist, so hat immerhin jede noch einen Fehler von mindestens $^1/_2$ %. Es ist deshalb jedenfalls berechtigt, den möglichen Fehler im Durchschnitt zu $^1/_3$ % anzunehmen[2]).

Die theoretische Dichte habe ich berechnet nach den Atomgewichtszahlen von Ostwald[3]) und den von Crafts korrigierten Beobachtungen

[1]) loc. cit. 613.

[2]) In ihrer ersten Arbeit geben die Herren Natanson (loc. cit. S. 412) als möglichen Fehler der damals benutzten Methode 0·25 % bis 0·10 % an; die in der zweiten Arbeit benutzte Methode soll noch genauere Resultate geben. Diesen Angaben widerspricht aber, wie gezeigt, die Tabelle. Die Herren Natanson werden sich jedenfalls in der Schätzung ihrer Beobachtungsfehler geirrt haben.

[3]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) I, 126.

Regnaults über die Dichte von Sauerstoff und Luft[1]). Da nun nach Beobachtungen von Jolly[2]) die Dichte der Luft um fast 1 ‰ schwankt, und auch die übrigen Zahlen nicht absolut sicher sind, so kann immerhin die Dichte

$$D = \frac{92{\cdot}082.0{\cdot}00143011}{32{\cdot}000.0{\cdot}00129349} = 3{\cdot}1815$$

noch um 1 ‰ fehlerhaft sein[3]). — Die letzte Stelle „5“ hat nur rechnerische Bedeutung; ich habe sie aber beibehalten, weil die Herren Natanson die Dichte auf vier Dezimalen angeben. — Die genaue Schätzung des Fehlers in D ist nicht so wichtig, da ja sein Einfluss auf die Dissociationskonstante ein viel geringerer ist, als der des Fehlers in d.

In der Tabelle 1 steht unter

t, p, d die von den Herren Natanson gegebenen Daten Temperatur, Druck und Dichte;

V_1 und V_2 die Verhältnisse des relativen Fehlers der Dissociationskonstanten zum relativen Fehler der beobachteten, bez. der theoretischen Dichte;

$\frac{F_1}{K} \cdot 100$ und $\frac{F_2}{K} \cdot 100$ die durch die Fehler in d und D versuchten möglichen Fehler in K in Prozenten, wenn $f_1 = {}^1/_3\,\%$ und $f_2 = 1\,‰$ gesetzt wird;

$\frac{F}{K} \cdot 100$ die Summe von $\frac{F_1}{K} \cdot 100$ und $\frac{F_2}{K} \cdot 100$, d. h. der mögliche Fehler der Dissociationskonstanten überhaupt.

Tabelle 1.

t	p	d	V_1	V_2	$\frac{F_1}{K} \cdot 100$	$\frac{F_2}{K} \cdot 100$	$\frac{F}{K} \cdot 100$
— 12·60	115·40	2·9470	27·31	12·65	9·10	1·27	10·37
0·00	37·96	2·4832	9·89	3·68	3·30	0·37	3·67
0·00	86·57	2·6737	13·00	5·46	4·33	0·55	4·88
0·00	172·48	2·8201	17·90	7·93	5·97	0·79	6·76
0·00	250·66	2·9028	23·04	10·76	7·68	1·05	8·73
18·02	491·60	2·7318	14·54	6·24	4·85	0·62	5·47
19·83	516·96	2·7213	14·23	6·09	4·75	0·61	5·36
16·16	556·50	2·7791	16·15	7·05	5·38	0·70	6·08
19·34	639·17	2·7702	15·79	6·88	5·27	0·69	5·96
49·70	26·80	1·6634	25·09	6·56	8·36	0·66	9·02
49·37	93·75	1·7918	11·04	3·21	3·65	0·32	3·97

[1]) Landolt-Börnstein, Tabellen S. 115 (1894). [2]) Wied. Ann. 6, 532 (1879).

[3]) van't Hoff (Cohen-van't Hoff), Chem. Dynam. 157. 1896) benutzt den Wert 3·179; Gibbs (Therm. Studien, deutsch von Ostwald 209) den Wert 3·178.

t	p	d	V_1	V_2	$\frac{F_1}{K}\cdot 100$	$\frac{F_2}{K}\cdot 100$	$\frac{F}{K}\cdot 100$
49·68	182·69	1·8945	9·18	2·73	3·06	0·27	3·33
50·55	261·37	1·9491	8·60	2·63	2·87	0·26	3·13
50·12	497·75	2·1364	8·00	2·69	2·67	0·27	2·94
73·78	49·65	1·6318	42·53	10·90	14·18	1·09	15·27
74·15	64·75	1·6415	34·48	8·89	11·49	0·89	12·38
73·53	67·72	1·6323	41·39	10·62	13·80	1·06	14·86
73·72	107·47	1·6600	26·15	6·82	8·72	0·68	9·40
73·76	164·59	1·6784	21·38	5·64	7·13	0·56	7·69
74·06	302·04	1·7377	14·23	3·89	4·74	0·39	5·13
73·19	504·14	1·8178	11·16	3·19	3·73	0·32	4·05
73·45	633·27	1·8562	9·79	2·86	3·27	0·29	3·56
99·61	11·73	1·6030	132·89	33·48	44·30	3·35	47·65
99·91	23·22	1·6023	140·76	35·45	46·92	3·54	50·46
99·90	34·80	1·6113	80·46	20·38	26·82	2·04	28·86
99·82	57·35	1·6804	93·17	23·55	31·06	2·36	33·42
99·84	79·57	1·6179	61·66	15·68	20·55	1·57	22·12
99·67	89·67	1·6107	82·79	20·96	27·60	2·10	29·70
99·60	108·65	1·6143	70·61	17·79	23·54	1·78	24·32
99·11	116·58	1·6129	73·17	18·55	24·39	1·86	26·25
100·12	142·29	1·6132	73·91	18·75	24·64	1·88	26·52
99·66	202·27	1·6266	47·46	12·13	15·82	1·21	17·03
100·19	371·27	1·6462	31·83	8·24	10·61	0·82	11·43
100·00	520·98	1·6640	24·91	6·51	8·30	0·65	8·95
99·38	658·31	1·6847	20·65	5·47	6·88	0·55	7·43
99·79	675·38	1·6818	20·71	5·47	6·90	0·55	7·45
99·94	732·51	1·6927	18·88	5·02	6·29	0·50	6·79
117·91	58·24	1·6106	83·20	21·06	27·74	2·11	29·85
130·60	35·99	1·5985	207·80	52·15	69·27	5·22	74·49
129·12	66·94	1·6001	173·16	43·55	57·72	4·36	62·08
129·87	78·73	1·5986	205·66	51·67	68·55	5·17	73·72
129·78	104·77	1·5978	228·61	57·41	76·07	5·74	81·81
130·04	152·46	1·5945	427·20	107·05	142·40	10·71	153·11
130·67	169·71	1·6000	175·00	44·00	58·33	4·40	62·73
129·52	247·86	1·6014	152·40	38·35	50·80	3·84	54·64
130·38	297·95	1·5967	270·38	67·85	90·13	6·79	97·92
129·06	550·29	1·6091	89·76	22·70	29·92	2·27	32·19

Wie man aus der Tabelle sieht, ist bei mehr als der Hälfte der Beobachtungen der relative Fehler von K grösser als 10%; bei einer beträgt er sogar 153%, d. h. wenn bei diesem Versuch die Herren Natanson eine um $^1/_8$% andere Dichte beobachtet hätten, was nach dem oben angeführten Beispiele jedenfalls möglich war, so würde die

Dissociationskonstante auf $K(1+1{\cdot}42)$, also fast auf das $2^1/_2$-fache gestiegen sein.

Mit so unsicheren Zahlen darf man eine Prüfung eines Gesetzes sicherlich nicht vornehmen, sondern man muss dazu aus dem Material diejenigen Beobachtungen auswählen, welche nur einen kleinen relativen Fehler der Dissociationskonstanten bei gleichem relativen Fehler der Beobachtung haben.

4. Ich habe nun eine Auswahl getroffen, indem ich als Grenze des relativen Fehlers von K 10 % annahm. Es ist diese Zahl rein willkürlich. Ich bin zu derselben durch die Erwägung veranlasst worden, einmal von der mühsamen Arbeit der Gebr. Natanson nicht zu viel wegzulassen, und andererseits doch noch einigermassen sichere Werte von K zu erhalten. Durch die Wahl von 10 % wird ungefähr die Hälfte des Materials benutzt.

Für diese so ausgewählten Versuche habe ich nun aus der beobachteten Dichte die Dissociationskonstante K und aus dem oben angegebenen Druck die Dissociationsisotherme Kp berechnet und in der Tabelle 2 zusammengestellt.

In derselben steht unter

Nr. die Nummer des Versuches der Herren Natanson; ich habe die Reihenfolge innerhalb der einzelnen Gruppen etwas geändert, indem ich in jeder die Temperatur vom kleinsten zum höchsten Werte ansteigen liess, während die Gebr. Natanson den Druck als bestimmend ansahen;

t, p, d das Beobachtungsmaterial Temperatur, Druck, Dichte;

K die aus d berechnete Dissociationskonstante;

$\frac{F}{K}\cdot 100$ der aus der Tabelle 1 wiederholte relative Fehler der zugehörigen Konstanten K;

Kp die aus K und p berechnete Dissociationsisotherme.

Tabelle 2.

Nr.	t	p	d	K	$\frac{F}{K}\cdot 100$	$K.p$
13	0·00	37·96	2·4832	0·34348	3·67	13·038
14	0·00	86·57	2·6737	0·14968	4·88	12·958
12	0·00	172·48	2·8201	0·06679	6·76	11·520
15	0·00	250·66	2·9028	0·03722	8·73	9·328
49	16·16	556·50	2·7791	0·0857	6·08	47·669
48	18·02	491·60	2·7318	0·1114	5·47	54·771

Nr.	t	p	d	K	$\frac{F}{K}\cdot 100$	$K.p$
47	19·34	639·17	2·7702	0·0902	5·96	57·631
46	19·83	516·96	2·7213	0·1178	5·36	60·878
27	49·37	93·75	1·7918	6·04	3·97	566·12
26	49·68	182·69	1·8945	3·43	3·33	626·26
28	49·70	26·80	1·6634	19·94	9·02	534·44
43	50·12	497·75	2·1364	1·26	2·61	626·34
42	50·55	261·37	1·9491	2·66	3·33	696·39
44	73·19	504·14	1·8178	5·15	4·05	2595·8
45	73·45	633·27	1·8562	4·16	3·56	2634·1
34	73·72	107·47	1·6600	21·02	9·40	2258·4
29	73·76	164·59	1·6784	16·20	7·69	2667·0
31	74·06	302·04	1·7377	8·92	5·13	2693·4
10	99·38	658·31	1·6847	14·99	7·43	9868·7
3	99·79	675·38	1·6818	15·53	7·45	10487·6
6	99·94	732·51	1·6927	13·67	6·79	10011·4
2	100·00	520·98	1·6640	19·76	8·95	10296·0

Wie man aus der Tabelle ersieht, sind in den einzelnen Gruppen, welche Versuche mit ziemlich gleicher Temperatur umfassen, auch die Dissociationsisothermen nahe gleich. Sie haben mit Ausnahme der in der ersten Gruppe denselben Gang wie die Temperatur.

Durch Logarithmieren der Gleichung (1) erhält man

$$\log\frac{Kp}{T} = \log a - \frac{b \log e}{T}.$$

Es ist also $\log\frac{Kp}{T}$ eine lineare Funktion von $\frac{1}{T}$. Zeichnet man sich diese Werte in Koordinatenpapier von hinreichender Grösse ein, so sieht man, dass in den einzelnen Gruppen die Werte unregelmässig um die durch dieselbe hindurchgehende, die einzelnen Gruppen miteinander verbindende gerade Linie liegen. Selbst die beiden mittelsten Werte der dritten und vierten Gruppe entfernen sich auf der Zeichnung nicht so weit von dieser Geraden, als es nach den Zahlenwerten der Isothermen scheinen möchte. Und namentlich die zweite Gruppe, in welcher die Temperaturen merkliche Differenzen aufweisen, zeigt einen ausgeprägt linearen Gang.

Die Tabelle 2 liefert also, innerhalb der durch die Beobachtungsfehler bedingten Grenzen, den Nachweis, dass die Dissociationsisotherme, wie es die Theorie verlangt, konstant ist.



5. Um die Abhängigkeit des Wertes der Isothermen von der Temperatur festzustellen, habe ich in jeder Gruppe dem Mittelwert der Temperaturen den Mittelwert der Isothermen zugeordnet. Man ist dazu berechtigt, denn für geringe Änderungen der Temperatur darf man die Änderung der Isothermen jener Änderung proportional setzen.

Es sei $$T = T_1 + \tau,$$
wo T_1 der Mittelwert der Temperaturen und τ die Abweichung der einzelnen Werte von diesem ist.

Man entwickle in

$$I = Kp = a.e^{-b/T}.T = a.e^{-\frac{b}{T_1\left(1+\frac{\tau}{T_1}\right)}}.T_1\left(1+\frac{\tau}{T_1}\right)$$

zunächst die Exponentialfunktion in eine Reihe, dann in jedem Summanden derselben $\left(1+\frac{T}{T_1}\right)^{-n}$ wiederum in eine Reihe, multipliziere mit $\left(1+\frac{\tau}{T_1}\right)$ und ordne nach Potenzen von $\frac{T}{T_1}$. Da innerhalb jeder Gruppe $\frac{\tau}{T_1}$ sehr klein ist, so darf man die zweiten und höheren Potenzen vernachlässigen und erhält

$$Kp = I_1.(1+\beta\tau),$$

wenn man
$$I_1 = a.e^{-b/T_1}.T_1$$
und
$$\beta = \frac{b+T_1}{T_1{}^2}$$
setzt.

Aus den so erhaltenen zusammengehörigen Mittelwerten habe ich die beiden Konstanten der Formel (1) berechnet und gefunden:

$$\log^{10} a = 9{\cdot}13242 \qquad b.\log^{10} e = 2866{\cdot}2.$$

Mit Hilfe dieser Zahlen habe ich die Dissociationsisotherme für die benutzten Temperaturen zurückberechnet und mit jenen Mittelwerten in Tabelle 3 zusammengestellt.

In derselben bedeutet:

t die mittlere Temperatur in Celsius-Graden;

T die entsprechende absolute Temperatur; den absoluten Nullpunkt habe ich zu $-273{\cdot}00$ angenommen;

Kp_0 den Mittelwert der Dissociationsisotherme jeder Gruppe nach den Beobachtungen;

Kp_v die berechnete Dissociationsisotherme und

$\Delta = \frac{Kp_0 - Kp_v}{Kp^v}.100$ die relative Abweichung des berechneten vom beobachteten Wert in Prozenten des berechneten.

Tabelle 3.

t	T	Kp_0	$K.p_0$	Δ
0·00	273·00	11·711	11·740	— 0·3
18·34	291·34	55·190	57·522	— 4·0
49·88	322·88	609·91	581·41	+ 3·2
73·65	346·65	2569·7	2530·9	+ 1·5
99·78	372·78	10165·9	10355	— 1·8

Wie man aus der Spalte Δ dieser Tabelle durch Vergleich mit der Spalte $\frac{F}{K} \cdot 100$ der Tabelle 2 erkennt, ist die Darstellung der Beobachtungen durch die Formel (1) mit den oben berechneten Konstanten a und b von derselben Genauigkeit, wie die Beobachtungen selbst. Man darf also daraus, dass die beiden positiven Abweichungen zwischen den negativen liegen, nicht schliessen, dass die Formel abgeändert werden müsse.

Aus der Konstanten $b.\log^{10} e$ kann man nach der Formel

$$q = R.b + RT$$

die Dissociationswärme q bei konstantem Druck berechnen. Man erhält

$$q = 13132 + 2T. \qquad (6)$$

Van't Hoff[1]) berechnet aus den Versuchen von Deville und Troost die Dissociationswärme bei konstantem Volumen zu 12900.

6. Eine zweite für die Dissociation von N_2O_4 wichtige Arbeit ist die Untersuchung über die spezifische Wärme desselben durch die Herren Berthelot und Ogier[2]). Dieselben haben in einem Apparat, welcher dem von Regnault zur Beobachtung der spezifischen Wärme der Gase benutzten ähnlich ist, die Wärmemenge gemessen, welche eine gewogene Menge des Gases abgiebt, wenn sie sich in einem Kalorimeter von einer bestimmten Temperatur bis auf eine in der Nähe von 27° gelegene abkühlt. Da das Gas, nachdem es das Kalorimeter durchströmt hatte, mit der Atmosphäre kommunizierte, so stand es fortwährend unter dem konstanten Druck derselben; leider haben die Herren versäumt, in ihrer Arbeit den Barometerstand anzugeben.

Diese so gemessene Wärmemenge setzt sich aus der durch das Zurückgehen der Dissociation frei werdenden Dissociationswärme und der zur Temperatursteigerung dienenden Wärme zusammen. Da sich

[1]) Cohen-van't Hoff, Chemische Dynamik, S. 157 (1896).
[2]) Ann. chim. phys. (5) 30, 382 (1883).

aus den oben berechneten Zahlenwerten für a, b und q die erstere von diesen beiden Wärmen berechnen lässt, so ist man im stande, aus den Versuchen der Herren Berthelot und Ogier die spezifische Wärme des Gemisches zu berechnen.

Die Herren Berthelot und Ogier haben ebenfalls versucht, aus ihren Beobachtungen die scheinbare spezifische Wärme, d. h. die Summe aus Dissociationswärme und eigentlicher spezifischer Wärme zu berechnen. Sie haben sich aber dabei Extrapolationen erlaubt, welche durchaus nicht berechtigt sind; ich habe mich deshalb unmittelbar an das von ihnen gegebene Beobachtungsmaterial gehalten (loc. cit. 389).

Um diese Rechnung zu vereinfachen, habe ich die Dissociationswärmen zunächst für abgerundete Temperaturintervalle berechnet; durch leicht anzubringende Korrektionen lassen sich dann die den benutzten Temperaturen entsprechenden Wärmemengen ableiten.

Ich hatte oben schon einmal die Gleichung benutzt:

$$Kp = I_1(1 + \beta\tau),$$

wo $I_1 = a \cdot e^{-b/T_1} \cdot T_1$ und $\beta = \frac{b + T}{T_1^2}$.

Da p während der Versuche ungeändert bleibt, so ist

$$K = K_1(1 + \beta\tau),$$

wenn K_1 die der Temperatur T_1 entsprechende Dissociationskonstante ist.

Da β nur einen kleinen Wert hat, so erhält man aus (2)

$$\gamma^2 = \frac{K}{4 + K} = \frac{1}{1 + \frac{4}{K_1(1 + \beta\tau)}} = \frac{1}{1 + \frac{4}{K_1}}\left(1 + \frac{\beta\tau}{1 + \frac{K_1}{4}}\right).$$

Setzt man
$$\gamma_1^2 = \frac{K_1}{K_1 + 4},$$

so ist also
$$\gamma = \gamma_1\left(1 + \frac{2\beta\tau}{4 + K}\right) = \gamma_1(1 + \beta'\tau).$$

In der folgenden Tabelle 4a stehen unter

t und T die abgerundete Temperatur in Celsiusgraden und von -273 gezählt;

K, γ, q die dieser Temperatur entsprechende Dissociationskonstante K, der Dissociationsgrad γ und die Dissociationswärme q, letztere berechnet nach Gleichung (6);

$q_d = (\gamma_{n+1} - \gamma_n) \cdot \frac{q_{n+1} + q_n}{n}$ die zur Änderung der Dissociation im betreffenden Intervalle nötige Wärme, berechnet uuter der Annahme,

dass man die Dissociationswärme konstant gleich dem Mittelwert ansehen darf:

Q_d die gesamte zur Dissociation von 27° bis zur gegebenen Temperatur nötige Wärme;

$\gamma_1 . \beta'$ der zur Korrektion von γ dienende Faktor der Temperaturdifferenz.

Tabelle 4a.

t	T	K	γ	q	q_d	Q_d	$\gamma_1 \beta'$
27	300	0·1495	0·1898	13732			0·00701
66	339	2·123	0·5888	13810	5494·6	5494·6	0·01161
103	376	15·99	0·8944	13884	4231·6	9726·2	0·00442
150	423	126·5	0·9845	13978	1255·2	10981·4	0·00059
199	472	711·0	0·9984	14076	195·0	11176·4	0·00009
253	526	3338·	0·9994	14184	14·1	11190·5	0·00002
290	563	8150·	0·9998	14258	5·7	11196·2	0·00000

Aus dieser Tabelle erhält man übrigens einen Überblick über den Gang der Dissociation mit der Temperatur. Bei 27° sind erst 19%, bei 66° dagegen schon 59% dissociiert. Bei 150°, wo man gewöhnlich das Ende der Dissociation ansetzt, sind noch 1·5% N_2O_4 vorhanden, welche sich aber sehr langsam zersetzen: nur 0·06% pro Grad.

Die Tabelle 4b giebt nun die ausführliche Berechnung der Beobachtungen der Herren Berthelot und Ogier. In derselben ist:

t_e die Endtemperatur des Gasgemisches im Kalorimeter;

t_a die Anfangstemperatur desselben im Erwärmungsapparat;

Q die auf N_2O_4 bezogene beobachtete Wärmemenge; Berthelot und Ogier berechnen alles auf NO_2, daher meine Zahlen doppelt so gross;

τ_1 die Abweichung der Endtemperatur vom abgerundeten Wert 27°:

τ_2 die Abweichung der Anfangstemperatur vom abgerundeten in Tab. 4a angegebenen Werte;

$\delta q_1 = q . \gamma_1 . \beta' \tau_1$ die Korrektur der in Tabelle 4a angegebenen Dissociationswärme Q, welche durch τ_1 veranlasst wird;

$\delta q_2 = q . \gamma_1 . \beta' \tau_2$ die durch τ_2 bedingte Korrektur;

Q_K die auf das Temperaturintervall $t_a - t_e$ korrigierte Dissociationswärme;

$Q_s = Q - Q_K$ die zur Temperatursteigerung dienende Wärmemenge.

Tabelle 4b.

t_e	t_a	Q	τ_1	δq_1	τ_2	δq_2	Q_K	Q_s
26·8	67·6	6147·3	− 0·2	+ 19·2	+ 1·6	+ 256·5	5770·3	377·0
26·3	65·8	5891·6	− 0·7	+ 67·3	− 0·2	− 32·1	5529·8	361·8
29·9	103·7	9530·0	+ 2·9	− 279·1	+ 0·7	+ 43·0	9490·1	39·9
26·9	101·7	10268·1	− 0·1	+ 9·6	− 1·3	− 79·8	9656·0	612·0
26·2	107·0	10790·8	− 0·8	+ 77·0	+ 4·0	+ 245·8	10048·0	742·8

t_e	t_a	Q	τ_1	δq_1	τ_2	δq_2	Q_K	Q_s
28·4	152·1	12474·8	+ 1·4	— 134·6	+ 2·1	+ 16·5	10863·3	1611·4
29·4	149·1	12518·0	+ 2·4	— 231·1	— 0·9	— 7·4	10742·9	1775·1
28·6	199·0	13155·5	+ 1·6	— 153·9	0	0	11022·5	2133·0
29·5	198·1	13324·2	+ 2·5	— 240·7	— 0·9	— 1·1	10934·6	2389·6
28·3	250·5	14519·3	+ 1·3	— 125·0	— 2·5	— 0·7	11064·8	3454·5
30·1	255·7	14092·2	+ 3·1	— 298·4	+ 2·7	+ 0·8	10892·9	3199·3
27·1	285·3	16290·7	+ 0·1	— 9·6	— 4·7	0	11186·6	5104·1
28·1	293·7	15024·5	+ 1·1	— 105·9	+ 3·7	0	11090·3	3934·2

Da bei allen Körpern, deren spez. Wärme sich mit der Temperatur ändert, diese Änderung für geringe Temperaturdifferenzen als linear angesehen werden darf, so dürfen wir jetzt aus Beobachtungen zwischen nahe benachbarten Temperaturen das Mittel bilden. In der Tab. 4c ist

Q_s dieses Mittel;

$\Delta t = t_a - t_e$ die Differenz der Mittel der benachbarten Temperaturen;

V das Verhältnis des möglichen relativen Fehlers von Q_s zum möglichen relativen Fehler von Q. Da bei der Berechnung von Q_s aus Q der absolute Wert des Fehlers derselbe bleibt, so ist $V = \frac{Q}{Q_s}$;

$q = \frac{Q_s}{\Delta t}$ die auf 92·082 g bezogene mittlere spez. Wärme des Gemisches bei konstantem Druck;

Tabelle 4c.

Δt	Q_s	V	q
40·15	369·4	16·3	9·20
76·4	464·9	21·9	6·09
121·7	1693·9	7·4	13·92
169·5	2261·3	5·9	13·34
223·9	3326·9	4·3	14·86
261·9	4519·2	3·4	17·26

Lassen wir die beiden ersten Werte von q für das Weitere weg, weil in ihnen der relative Fehler von q so vielmal grösser ist als der der Beobachtung, so bleiben uns noch vier Werte von c_p, welche wir als konstant ansehen dürfen. Es zeigen nämlich die beiden Beobachtungen bei 290° eine Abweichung voneinander von ungefähr 10 %; es kann also bei der angewandten Methode, bezw. bei der Ausführung derselben durch die Herren Berthelot und Ogier der Fehler des Mittels der jedesmaligen zwei Beobachtungen $2^1/_2$ % betragen. Die Differenzen sind aber bedeutend kleiner als $2·5 . V$ %.

Wir erhalten als Mittel $c_p = 14·85$.

7. Es entsteht nun noch die Frage, wie setzt sich diese auf N_2O_4 bezogene spez. Wärme des Gemisches aus den beiden Molekularwärmen c_p von N_2O_4 und c'_p von NO_2 zusammen.

Diese Frage lässt sich lösen, wenn man sich die Ableitung der Gleichung 1 aus den Grundsätzen der Thermodynamik vergegenwärtigt. Es wird ausser der Gültigkeit der einfachen Gasgesetze für die unveränderlich angesehenen Komponenten noch angenommen[1])

$$\Sigma_i \nu_i . c_{vi} = 0,$$

wo ν_i die Molekelzahl ist, mit welcher sich die Komponente i des Gemisches an der Reaktion gemäss der Reaktionsgleichung beteiligt und c_{vi} die Molekularwärme dieser Komponente bei konstantem Volumen. Für die vorliegende Reaktion $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ erhalten wir also

$$c_v = 2c'_v,$$

wenn c_v, c'_v die Molekularwärmen von N_2O_4, bezw. NO_2 bei konstantem Volumen sind.

Für vollkommene Gase, und als solche dürfen wir, wie eben gesagt, die unveränderlich gedachten N_2O_4 und NO_2 innerhalb der Genauigkeit, mit welcher Gleichung 1 erfüllt ist, ansehen, gilt die Beziehung

$$c_v = c_p - R = c_p - 2.$$

Also erhalten wir aus dem oben gefundenen Werte $c_p = 14{\cdot}85$ die Molekularwärmen:

$$c_p = 14{\cdot}85 \qquad c_v = 12{\cdot}85 \qquad \varkappa = \frac{c_p}{c_v} = 1{\cdot}155$$

$$c_p' = 8{\cdot}43 \qquad c_v' = 6{\cdot}43 \qquad \varkappa' = \frac{c_p'}{c_v'} = 1{\cdot}31.$$

Vergleichen wir die Werte von $\varkappa$ mit den von den Herren Natanson in ihrer ersten Arbeit beobachteten, so finden wir vollständige Übereinstimmung. Als kleinsten Wert von $\varkappa$ finden sie bei einem Gehalt der Mischung von ungefähr 84 % 1·17, während der von mir berechnete für ganz unzersetztes N_2O_4 1·155 ist. Für vollständige Zersetzung erhalten sie durch graphische Extrapolation 1·31, denselben Wert wie der oben berechnete.

Eine Prüfung, ob die von den Herren Natanson gegebenen Werte $\varkappa$ für unvollständige Zersetzung mit den aus der Arbeit der Herren Berthelot und Ogier berechneten übereinstimmen, habe ich nicht angestellt, da die Gebrüder Natanson $\varkappa$ aus ihren Beobachtungen mit Hilfe einer Formel berechnen, welche mit der entsprechenden aus Gleichung (1) folgenden nur für die Grenzwerte zusammenfällt. Dagegen habe ich die direkt beobachteten Werte[2]) von d mit den aus Glei-

[1]) Vergl. Planck, Thermodynamik (1897), S. 205. [2]) loc. cit. 465.



chung (1) folgenden verglichen und gefunden, dass beide, auch wenn wir für diese Rechnung dieselben Werte für a und b wie oben annehmen, innerhalb der Beobachtungsfehler übereinstimmen. Es ist also nicht nötig, wie es J. A. Swart thut, für diese Beobachtungen einen anderen Wert von b zu wählen.

8. Als Schlussfolgerung dieser auf einer Diskussion des Einflusses des Beobachtungsfehlers auf das Resultat beruhenden Rechnung dürfen wir also ziehen, dass die Gleichung

$$K = \frac{4(D-d)^2}{D(2d-D)} = a \, . \, e^{-b/T} \, . \, \frac{T}{p}$$

mit den Konstanten

$$D = 3{\cdot}1815 \qquad \log^{10} a = 9{\cdot}13242 \qquad b \, . \log^{10} e = 2866{\cdot}2$$

das Dissociationsgleichgewicht

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$$

mit einer durch die Versuche bedingten Genauigkeit von ungefähr 4 % der Dissociationsisothermen $K.p$ und $^1/_3$ % der Dichte d darstellt. Die molekulare Dissociationswärme von N_2O_4 bei der Temperatur T ist

$$q = 13132 + 2 \, . \, T$$

und die Molekularwärme c von N_2O_4 und c' von NO_2 haben die Werte

$$c_p = 14{\cdot}85 \qquad c_v = 12{\cdot}85 \qquad \varkappa = 1{\cdot}155$$
$$c_p' = 8{\cdot}43 \qquad c_v' = 6{\cdot}43 \qquad \varkappa' = 1{\cdot}31$$

Greifswald, 8. November 1897.

Die dauernden Aenderungen und die Thermodynamik.

Berichtigung

von

P. Duhem.

In meiner Abhandlung I über: „Die dauernden Änderungen der Systeme, welche von einer einzigen normalen Veränderlichen abhängen“[1]), ist die Gleichung (71) auf Seite 588 nicht genau und müsste durch die folgende Gleichung ersetzt werden:

$$\frac{\partial^2 F(x, T)}{\partial x \partial T} = \frac{\partial^2 \mathfrak{F}(x, T)}{\partial x \partial T} + \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x}.$$

Trotzdem bleibt die Transformation, bei welcher ich von jener fehlerhaften Gleichung Gebrauch gemacht hatte, richtig; sie lässt sich auf folgende Weise rechtfertigen:

Wird der Weg $M_1 B_1 M_2$ auf der natürlichen Zustandsfläche durchlaufen, so hat man in jedem Punkte dieses Weges:

$$X = \frac{\partial F(x, T)}{\partial x}.$$

Bleibt X konstant, so ergiebt diese Gleichung die Beziehung:

$$\frac{\partial^2 F(x, T)}{\partial x^2} dx + \frac{\partial^2 F(x, T)}{\partial x \partial T} dT = 0,$$

wodurch die angegebene Transformation bestätigt wird.

Die fünf letzten Zeilen der Seite 588 und die elf Zeilen der Seite 589 a. a. O. sind zu streichen.

---

[1]) Diese Zeitschr. 22, 545.

Versuche über die Kondensation und die kritischen Erscheinungen von Gemischen zweier Stoffe.

Von

J. P. Kuenen.

(Mit 12 Figuren im Text.)

In einer früheren Arbeit, wovon in dieser Zeitschrift[1]) ein Auszug erschienen ist, habe ich gezeigt, wie die von van der Waals[2]) veröffentlichte allgemeine Theorie über Gemenge zweier Stoffe die Kondensations- und kritischen Erscheinungen eines Gemisches vollständig wiedergiebt, und Versuche beschrieben, welche einige theoretisch vorauszusehende, aber vorher nicht beobachtete Erscheinungen bestätigten, und die früher von Andrews, Cailletet u. a. beschriebenen und lange unerklärt gebliebenen kritischen Erscheinungen bei Gemischen ganz aufklärten.

Meine ursprünglichen Beobachtungen wurden mit einem Gemische von $^2/_5$ Kohlensäure und $^3/_5$ Chlormethyl angestellt. Inzwischen[3]) habe ich meine Beobachtungsmethode, wobei ich von einem elektromagnetischen Rührapparate Gebrauch machte, auch auf das von Cailletet ursprünglich untersuchte Gemisch ($^5/_6$ Kohlensäure und $^1/_6$ Luft) angewandt und dadurch die früher geäusserte Ansicht über die von ihm und Andrews erhaltenen Resultate direkt bestätigen können. Das genannte Gemisch zeigte die kritischen Erscheinungen[4]) am deutlichsten bei 15·6°, es konnte aber noch bis 19° verflüssigt werden; erstere ist deshalb die Faltenpunktstemperatur T_P, letztere die Temperatur des kritischen Berührungspunktes oder kürzer die kritische Temperatur T_R. Zwischen

---

[1]) Diese Zeitschrift 11, 38—48. Ich werde bei meinen Betrachtungen, wie vorher der Fall, wo die Stoffe sich im flüssigen Zustande nur teilweise mischen, ausschliessen.

[2]) Diese Zeitschr. 5, 133—173.

[3]) Communications Phys. Laborat. Leiden Nr. 7.

[4]) Ich verstehe unter diesem Ausdruck hier: das Verschwinden der Flüssigkeitsoberfläche bei der Kompression, das Auftreten des charakteristischen Nebels u. s. w., daher alle die Erscheinungen, welche auf das Identischwerden der koëxistierenden Phasen hinweisen.

T_P und T_R beobachtete ich retrograde Kondensation der ersten Art (r. c. I) um so deutlicher, je näher die Temperatur an T_R heranrückte. Rührte ich nicht, so verschwand der Meniskus bei Kompression bei allen Temperaturen zwischen 15° und 19°, und ich erhielt zuweilen Flüssigkeit bei Temperaturen oberhalb 19°. Letztere Erscheinungen sind deshalb unvollständiger Mischung und Retardation zuzuschreiben. Auch die von Wroblewski beobachtete und schon in meiner früheren Abhandlung[1]) erwähnte Entstehung eines zweiten Meniskus wurde bisweilen beobachtet, aber nur so lange das Gleichgewicht sich noch nicht eingestellt hatte; das Phänomen gehört daher nicht zu den normalen kritischen Erscheinungen der Gemische.

In einer Hinsicht bedürfen meine Ausführungen noch einer Ergänzung. Aus dem Verlaufe der Kurven in der von van der Waals eingeführten und in meiner vorigen Abhandlung studierten vx-Figur würde folgen, dass die kritischen Erscheinungen nur genau bei der Temperatur T_P auftreten können; bei niedriger Temperatur würde die Kondensation normal, bei höherer Temperatur retrograd sein. Genauere Beobachtungen haben mir aber gezeigt, dass die kritischen Erscheinungen in Wirklichkeit zwischen zwei Temperaturen stattfinden, im obenstehenden Falle z. B. zwischen 15° und 16° ungefähr, zwischen 15° und 15·6° in der oberen Hälfte der Substanz, zwischen 15·6° und 16° in der unteren Hälfte; unterhalb 15° ist die Kondensation normal und oberhalb 16° retrograd. Man kann nun zeigen[2]), dass die Schwerkraft einen solchen Einfluss haben muss und deshalb als die Ursache anzusehen ist. Man hat etwas ganz analoges bei reinen Substanzen. Hier veranlasst die Schwerkraft das Auftreten der kritischen Erscheinungen auf verschiedener Höhe in der Röhre bei verschiedenem Volum[3]) (aber in diesem Falle immer bei derselben Temperatur). Die Erklärung ist auch in beiden Fällen analog. In der kritischen Gegend, wo der Druck einen ausserordentlich starken Einfluss auf die Dichte ausübt, befindet sich die Substanz in merkbar verschiedenem Zustande auf verschiedener Höhe. Ist der kritische Zustand in einem gewissen Niveau vorhanden, so ist dies nicht in anderen Niveaus der Fall, und vice versa. Komprimiert man eine reine Substanz bei der kritischen Temperatur, so entsteht der kritische Zustand zuerst in der untersten Schicht und bei weiterer Kompression allmählich auf höheren Niveaus. Bei Gemischen,

[1]) Diese Zeitschr. 11, 48.

[2]) Communic. Physik. Laborat. Leiden Nr. 17.

[3]) Auf diesen Einfluss der Schwere wurde zuerst von Gouy aufmerksam gemacht (Compt. rend. 115, 720—722).

wo die Zusammensetzung der koëxistierenden Phasen vom Volum abhängt, muss man die Temperatur fortwährend ändern, um den kritischen Zustand auf anderen Höhen zu erhalten. Da giebt es deshalb eine Reihe von Temperaturen, bei welchen man die kritische Erscheinung beobachten kann, was bei einer reinen Substanz nicht der Fall ist. In beiden Fällen bekommt man den richtigen Wert der kritischen (resp. Faltenpunkts-) Konstanten, wenn man die kritische Erscheinung ungefähr in der Mitte der Röhre stattfinden sieht[1]). Die ausführliche mathematische Diskussion dieses Problems habe ich anderswo[2]) veröffentlicht; ich glaube mich hier mit dem obenstehenden begnügen zu können, da dasselbe vollständig genügt, um den Einfluss der Schwere in qualitativer Hinsicht zu übersehen.

Die Eigentümlichkeit des $V-x$-Diagramms, das zur Grundlage aller obenstehenden Untersuchungen gedient hat, werde ich hier als bekannt annehmen; kompliziertere Fälle als die, welche in der van der Waalsschen und in meiner früheren Abhandlung vorkommen, kommen später noch zur Sprache. Ich werde jetzt die Eigentümlichkeiten zweier anderer Diagramme für Gemische angeben, nämlich des pv- und des pt-Diagramms.

Van der Waals hat zuerst die Notwendigkeit der Annahme einer Zustandsgleichung für Gemische ausgesprochen. Die übliche Methode zur Betrachtung von Gemischen war vorher und ist noch vielfach heute die, nach welcher man die Bestandteile gesondert ins Auge fasst und so viel wie möglich die Eigenschaften derselben in denen für die Gemische zu verfolgen sucht. Vielfach rechtfertigen die Erscheinungen diese Behandlungsweise; z. B. dort, wo das Daltonsche Mischungsgesetz gilt und auch bei den verdünnten Lösungen. Im allgemeinen aber ist das gar nicht der Fall. Van der Waals fasst daher ein Gemisch gleichsam als ein Individuum auf, für das es, wie für einfache Stoffe, eine konstante Gleichung giebt, deren Konstanten natürlich von denen der Komponenten und deren gegenseitiger Wirkung abhängen, und er giebt in seiner Theorie schon im Anfange die Form dieser Zustandsgleichung, welche derjenigen für eine reine Substanz ganz analog ist. Man kann aber auch ohne diese Form zu benützen die Eigentümlichkeiten der graphischen Darstellung für Gemische mit den Erscheinungen in Einklang bringen,

[1]) Wenn die Temperaturen t_P und t_R nahe zusammenliegen, kann die Schwere das schon sehr unscheinbare Phänomen der retrograden Kondensation nach dem obenstehenden noch weiter verdecken. Wir werden davon im Nachfolgenden ein Beispiel antreffen.

[2]) Communic. Phys. Laborat. Leiden Nr. 17.

und ich ziehe diese Methode hier vor, weil bekanntlich die van der Waalssche Gleichung schon bei einfachen Substanzen den Erscheinungen numerisch nicht entspricht und es überdies auch wünschenswert ist, zu versuchen, wie weit man es ohne spezielle Molekulartheorie bringen kann.

Man erhält diese die Erscheinungen gehörig wiedergebenden Figuren, wenn man annimmt, dass es für Gemische eine Bezeichnung zwischen p, v, T und x (der Zusammensetzung) giebt, welche für konstantes x von ganz derselben Art ist, als bei einfachen Stoffen und sich bei Änderung von x zwischen den zwei Grenzen $x = 0$ und $x = 1$, welche nach der van der Waalsschen Bezeichnung für die reinen Substanzen gelten, allmählich ändert. Denkt man sich für ein Gemisch das System der Isothermen (pv-Linien) gezogen, so wird dasselbe ganz denselben Charakter zeigen mit den zuerst von James Thomson angenommenen doppelten Biegungen, wie für reine Substanzen. Wenn sich ein Gemisch nun bei der Verflüssigung ganz so verhielt wie eine einfache Substanz, d. h. gab es für ein Gemisch bei jeder Temperatur eine einzige Dampfspannung, so würde man dieselbe aus dem System der Isothermen nach Maxwell-Clausius in der bekannten Weise ableiten können und so für ein Gemisch die Grenzkurve (Saturationskurve) erhalten, welche das ganze System der Kondensations- und kritischen Erscheinungen bekanntlich wiedergiebt. Nun ist aber die Dampfspannung bei einem Gemische nicht eine konstante Grösse, was mit dem anderen Umstande zusammenhängt, dass dasselbe bei der Kondensation nicht als solches verflüssigt wird, sondern sich in zwei neue, im Gleichgewicht sich befindende Gemische spaltet. Man kann deshalb die bei der ersteren unrichtigen Voraussetzung erhaltenen Dampfspannungen, Flüssigkeits- und Dampfdichten, und endlich kritische Konstanten die zum ungespalteten Gemische gehörigen Grössen nennen. Die wirklichen Dampfspannungen u. s. w. können nur durch ein komplizierteres Verfahren erhalten werden. Nach van der Waals kann man sich z. B. aus den Isothermen durch Integration die freie Energie ψ als Funktion von dem Volum gefunden denken. Nach den oben gemachten Voraussetzungen über den Charakter der Isothermen erhält man so für jedes x eine ψ-Kurve, welche wieder im Charakter mit der ψ-Kurve für eine einfache Substanz übereinstimmt, und zusammen im Raume nach x konstruiert bilden diese Kurven die von van der Waals studierte ψvx-Fläche, auf welcher dann koëxistierende Phasen mit Hilfe von doppelten Berührungsebenen gefunden werden. In korrespondierenden Berührungspunkten ist nun im allgemeinen das x nicht gleich, was mit

der oben schon erwähnten Spaltung von Gemischen in zwei andere übereinstimmt. Die Kondensationsgrössen für die ungespalteten Gemische erhält man, indem man der ψv-Ebene parallele Doppeltangenten zieht. Aus den geometrischen Eigenschaften der Fläche kann man nun leicht ersehen erstens, dass der wirkliche Anfangsdruck der Kondensation und der Enddruck derselben resp. kleiner und grösser sind, als der hypothetische Dampfdruck des ungespalteten Gemisches, zweitens, dass die Dichten des gesättigten Dampfes und verflüssigten Gemisches resp. kleiner und grösser sind, als die gleichnamigen Grössen für das ungespaltete Gemisch, und endlich, dass die wirkliche kritische Temperatur höher ist, als die kritische Temperatur für das ungespaltete Gemisch. Man kann diese Eigenschaften auch unmittelbar aus der pv-Figur ableiten. Bei dem wirklichen Kondensationsprozess nimmt der Druck allmählich von dem Anfangswerte p_a bis zum Endwerte p_b zu. Die Form der diesen Prozess wiedergebenden pv-Kurve kann man nach oben mittels der ψ-Fläche aus den Isothermen für die verschiedenen Gemische ableiten; aber auch ohne ihre Form zu kennen, weiss man, was schon einmal von Blümcke[1]) hervorgehoben wurde, dass dieselbe wie für einfache Stoffe zwei Flächen von gleichem Inhalt mit der Isotherme bilden muss. Diese zeigt aber unmittelbar, dass die obenstehenden Regeln gelten müssen und dass, wie man es auch ausdrücken kann, die wirkliche Grenzkurve die hypothetische Grenzkurve ganz umfassen muss, ohne dieselbe im allgemeinen zu berühren. Der für das ungespaltene Gemisch geltende kritische Punkt fällt deshalb ganz innerhalb der wirklichen Grenzkurve, und der wirkliche kritische Punkt R, wo die wirkliche kritische Isotherme die Grenzkurve berührt, fällt nicht mit dem Scheitel M (Fig. 1) dieser Kurve zusammen, aber weicht von derselben nach der Seite der grösseren Volumina ab. In diesem Punkte R, den man wieder vollständig den kritischen Berührungspunkt nennen könnte, ist das Element desselben deshalb nicht parallel der V-Achse, wie im kritischen Punkte für einfache Stoffe. Die oben abgeleiteten Beziehungen zwischen den zwei Sätzen der wirklichen und hypothetischen Kondensationsgrössen werden im nachfolgenden Anwendung finden.

Wir haben es zunächst aber nur mit den wirklichen Kondensationsgrössen zu thun. Um den Zusammenhang derselben bei den verschiedenen Gemischen zweier Stoffe auskommen zu lassen, könnte man nun die Grenzkurven nach x im Raume konstruieren. Eine wichtigere Darstellung erhält man aber, indem man anstatt des Volums die Tempe-

[1]) Diese Zeitschr. 6, 157—158.

ratur als den einen Koordinaten wählt und deshalb die Grenzkurve von dem pv- in das pt-System überbringt. Man erhält dann ein neues System von Grenzkurven für die verschiedenen Gemische, die man nach x im Raume aussetzen oder einfachheitshalber in einer Ebene ziehen kann. Die Bestimmung der Eigenschaften dieser pt-Figur wurde zuerst

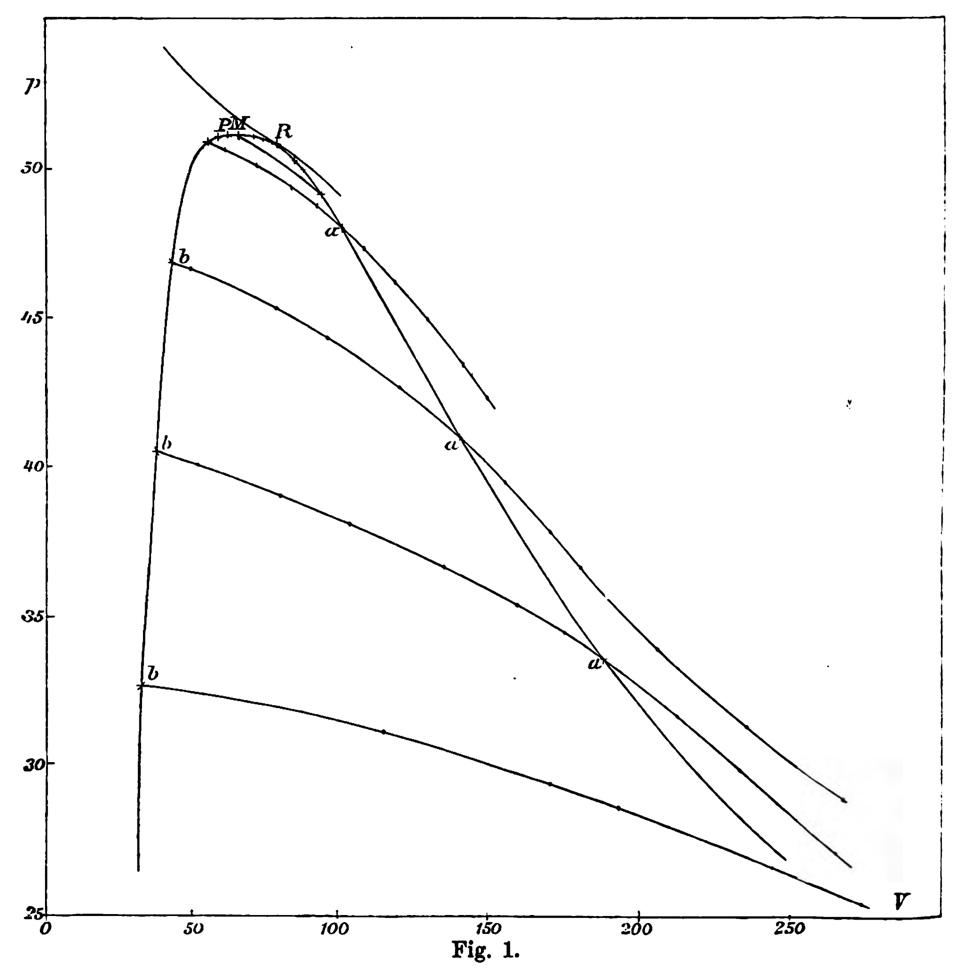


Fig. 1.

von Duhem[1]) unternommen, von mir selbst[2]) fortgesetzt und endlich

[1]) Journal de Phys. (2) 7, 158 (1888). Dissolutions et Mélanges 3, 47—75 (1894). In einer neueren Abhandlung (Journal for Physical Chemistry 1, 273—297) erklärt sich Duhem mit meinen Resultaten einverstanden, wiewohl er sich mit meiner Methode nicht vollständig vereinigen kann: auf die Diskussion dieses Punktes glaube ich wohl verzichten zu dürfen. *J. P. K.*

[2]) Communications Phys. Laborat. Leiden Nr. 13 (1894).

von **van der Waals**[1]) mit Rücksicht auf einige bald zu beschreibende Versuche komplettiert. Die Resultate sind ungemein einfach und übersichtlich, und ich will des guten Verständnisses wegen das von mir erhaltene Diagramm beifügen (Fig. 2).

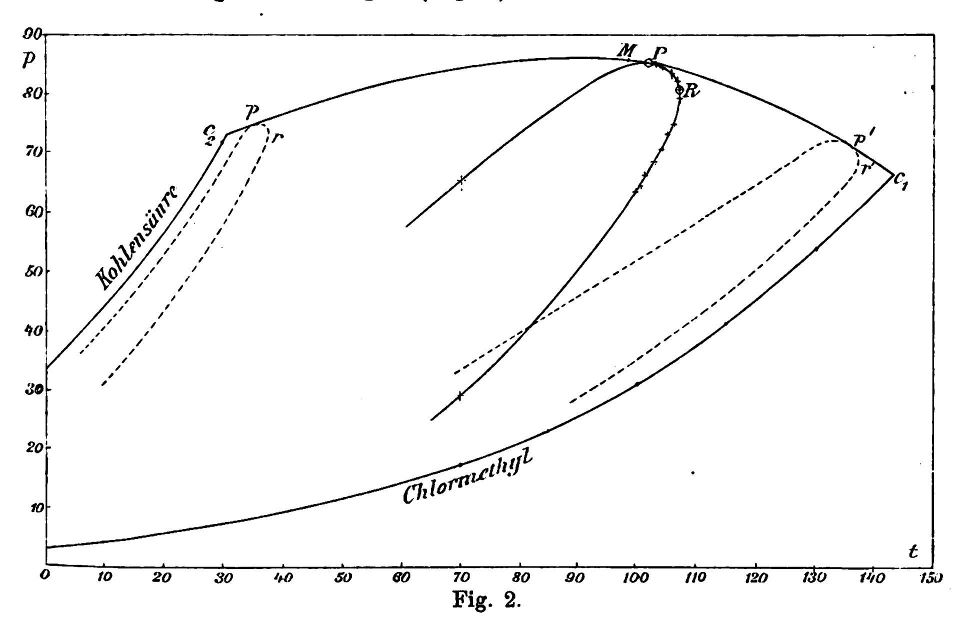


Fig. 2.

Die Grenzkurven in der *pt*-Figur haben die Form einseitig geschlossener Schlingen, welche sich im allgemeinen für alle Gemische zweier Stoffe zwischen den Dampfspannungskurven für die Komponenten befinden. In Übereinstimmung mit dem schon erwähnten Umstande der vollständigen Kontinuität in den Kondensations- und namentlich den kritischen Erscheinungen bei auffolgenden Gemischen besitzen diese Schlingen eine umhüllende Kurve, welche in dem kritischen Punkte der einen Substanz anfängt und in dem zweiten endet. Die Fig. 2 enthält die Dampfspannungskurven für Kohlensäure und Chlormethyl, die Grenzkurve für ein Gemisch von $^2/_5$ CO_2 und $^3/_5$ CH_3Cl[2]) und die umhüllende Kurve, welche die Grenzkurve in P berührt. In P zeigt das Gemisch die kritischen Erscheinungen, welche von dem Identischwerden der koëxistierenden Phasen abhängen, was man unmittelbar aus der geometrischen Bedeutung der umhüllenden Kurve einsehen kann. P kor-

[1]) Kon. Akad. Amsterdam, Mai 1895: S. 20—30; Juni 1895: S. 1—12.

[2]) Dies ist das nämliche Gemisch, mit welchem die in meiner vorigen Abhandlung beschriebenen Versuche über die Kondensationserscheinungen beim kritischen Punkte angestellt wurden: Diese Zeitschr. 11, 47.

respondiert deshalb mit dem Faltenpunkt (siehe vorige Abhandlung, diese Zeitschr. **11**, 44, Fig. 3 und oben), und die umhüllende Kurve kann dann auch als Faltenpunktskurve bezeichnet werden; Duhem hat sie neulich die kritische Kurve genannt, und ich werde mich dieses Namens bisweilen bedienen. R und M korrespondieren mit den gleichnamigen Punkten in der oben besprochenen pv-Figur und R zugleich mit dem Punkte R meiner vorigen Abhandlung auf der Falte.

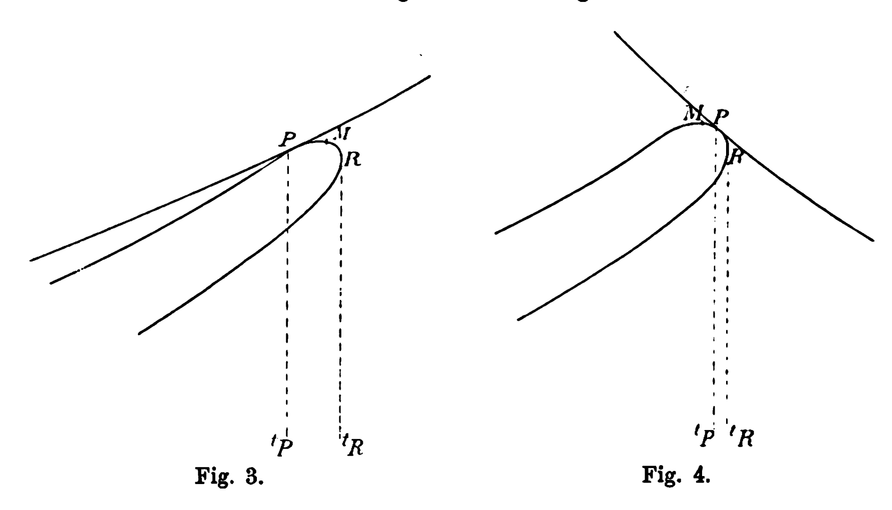


Fig. 3. Fig. 4.

Die Figuren 3 und 4 zeigen auf grösserer Skala die relative Lage der Punkte P, M und R in der Figur 2, resp. zur Linken und zur Rechten des Scheitels der kritischen Kurve. Für den Charakter der Erscheinungen in der kritischen Gegend macht diese keinen Unterschied; es zeigt sich nur, dass der Faltenpunktsdruck (Druck in P) gewöhnlich nicht der Maximumdruck für das gewählte Gemisch ist, obgleich es natürlich immer der Maximumdruck bei der gewählten Temperatur auf der Falte ist. Die Faltenpunktstemperatur ist immer unterhalb der kritischen Temperatur T_R, aber entweder unterhalb der Temperatur T_M oder oberhalb derselben.

Es giebt aber noch einen dritten Fall bezüglich der relativen Lage der genannten Punkte, der von grossem Interesse ist, aber sich in der Figur 2 nicht vorfindet: derselbe ist in Figur 5 angegeben. Aus dem oben erwähnten Verband der pt-Figur mit dem van der Waalsschen Diagramm (vx) leitet man leicht ab, dass der in Figur 5 angegebene Fall analog ist mit dem Fall, auf den ich schon in meiner früheren Abhandlung hinwies, wo der Faltenpunkt (Figur 4 vorige Abhandlung) weiter von der X-Achse entfernt ist als der Punkt R. Der Falten-

punktsdruck ist dann nämlich ein Minimum auf der Falte, anstatt eines Maximums, und zwischen den Temperaturen T_P und T_R würde jetzt retrograde Kondensation der zweiten Art bestehen, d. h. bei der Kompression würde zunächst eine leichtere (Dampf-)Phase gebildet werden, deren Menge zuerst zunehmen, dann aber wieder abnehmen und schliesslich verschwinden würde.

Dieser Fall war bisher nicht beobachtet worden, und die jetzt zu beschreibende Untersuchung ist dem Wunsche, den genannten Fall zu realisieren, entsprungen; dieselbe hat aber zu verwickelteren und dann auch interessanteren Ergebnissen geführt, als voraus gesehen werden konnte.

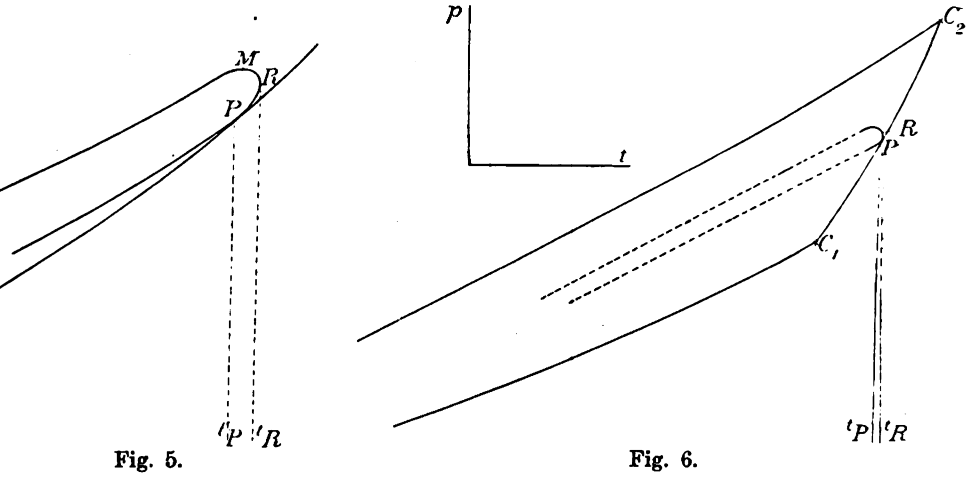


Fig. 5. Fig. 6.

Mit Hilfe der pt-Figur (oder der $v-x$-Figur, aber nicht in so einfacher Weise) kann man leicht einsehen, bei welchen Gemischen man denselben erwarten darf. Es ist nämlich nötig, dass die Substanz von der höheren kritischen Temperatur zugleich die höheren Dampfspannungen aufweist. Dieser Fall ist in der Figur 6 schematisch dargestellt und man bemerkt, dass die relative Lage der Kurven mit der in Figur 5 gegebenen übereinstimmt. Sogar wenn die umhüllende Kurve einen weniger direkten Verlauf zwischen den zwei kritischen Punkten hätte, würde dieselbe doch wenigstens für einen Teil ihres Verlaufes die genannte Lage aufweisen.

Die Zahl von Kombinationen, die der gestellten Bedingung genügen, ist relativ klein: gewöhnlich gehen hohe Dampfspannungen und niedrige kritische Temperaturen zusammen, und die gewöhnliche retrograde Kondensation ist dann auch gewiss die der ersten Art. Doch findet

man schon bei den Gasen, deren kritische Temperatur zwischen 30° und 40° liegen, einige Kombinationen, die der Bedingung genügen. Die genannten Gase sind Kohlensäure (31°), Äthan (32°), Acetylen (35°) und Stickoxydul (36°), und die angedeuteten Kombinationen: Äthan und Stickoxydul, Athan und Acetylen, Acetylen und Stickoxydul.

An ersterer Stelle untersuchte ich das Paar $C_2H_6 - N_2O$[1]): dabei ergaben sich, wie schon bemerkt, ganz neue und unerwartete Erscheinungen. Die nämlichen habe ich dann nachher bei dem zweiten Paare $C_2H_6 - C_2H_2$ zurückgefunden (die Kombination $C_2H_2 - N_2O$ ist noch nicht untersucht worden) und schliesslich auch bei Gemengen von $C_2H_6 - CO_2$ [2]). Qualitativ stimmen die Erscheinungen in den drei Fällen ganz überein, wie man aus der Ähnlichkeit der drei Figuren 7 ($C_2H_6 - N_2O$, Tabellen 1—7), 8 ($C_2H_6 - C_2H_2$, Tabellen 8—14) und 9 ($C_2H_6 - CO_2$, Tabellen 15—18) ersieht, und ich brauche deshalb dieselben nur für das erste Paar vollständig zu beschreiben[3]).

Tabelle 1—7. $N_2O - C_2H_6$ (Fig. 7).

1. N_2O.

t	p	v_a	v_b
4·8	35·2	0·0206	0·0022
13·3	43·4	0·0161	—
19·9	50·8	0·0125	—
25·4	57·4	0·0103	0·0027
31·5	65·4	0·0076	0·0031
36·0	71·9	C_1 0·0047	

2. C_2H_6.

t	p	v_a	v_b
5·85	27·4	0·0248	0·0033
10·65	30·4	0·0215	0·0034
15·4	33·8	0·0184	0·0036
22·4	39·7	0·0140	0·0038
29·35	45·9	0·0103	0·0046
31·0	47·6	0·0089	0·0049[5]
32·0	48·8	C_2 0·0064	

[1]) Phil. Mag. (5) 40, 173—194; Communic. Phys. Laborat. Leyden Nr. 16.

[2]) Phil. Mag. (5) 44, 174—199.

[3]) In den Figuren 7—9 sind der Deutlichkeit wegen einige der Grenzkurven ausgelassen. Die Zusammensetzung x ist das Volumgehalt an Äthan im verdünnten Gaszustande. Die Einheit des Volums v ist das Volum bei 0° und 1 Atm. Während auf die Bestimmung der Temperaturen und Drucke grosse Sorgfalt angewandt wurde, sind die Volumina nicht mit so grosser Genauigkeit gemessen worden.



t	p_a	p_b	v_a	v_b
		3. $0{\cdot}18\,C_2H_6 — 0{\cdot}82\,N_2O$.		
2·85	35·34	35·55	0·0205	0·0026[5]
11·8	43·57	43·91	0·0143	0·0029
19·05	51·48	51·81	—	—
23·2	56·40	56·57	0·0094	0·0031
29·8	65·32		*R* 0·0052	
		4. $0{\cdot}25\,C_2H_6 — 0{\cdot}75\,N_2O$.		
5·4	37·48	38·07	0·0177	0·0027
13·2	45·08	45·59	0·0131	0·0029
18·3	50·53	51·22	0·0111	0·0031
22·2	55·12	55·63	0·0094	0·0032
26·9	61·38	61·35	0·0066	0·0038
27·6	62·87	62·93	0·0065	0·0043
28·15	63·36		*R* 0·0046	

Fig. 7.

t	p_a	p_b	v_a	v_b
		5. $0{\cdot}43\,C_2H_6 — 0{\cdot}57\,N_2O$.		
9·8	40·59	—	0·0150	0·0030
14·3	44·96	45·57	0·0130	—
18·6	—	—	—	0·0034
20·5	51·75	52·29	0·0096	0·0035
24·6	56·67	57·01	0·0073	0·0041
26·05	58·42		*R* 0·0055	
		6. $0{\cdot}55\,C_2H_6 — 0{\cdot}45\,N_2O$.		
6·4	35·59	36·86	0·0195	0·0036
11·35	40·02	41·05	0·0164	0·0038

t	p_a	p_b	v_a	v_b
18·4	47·02	48·06	0·0126	0·0043
25·4	54·87	55·46	0·0084	0·0050
26·05	56·12		R 0·0060	

7. $0·76\, C_2H_6 - 0·24\, N_2O$.

t	p_a	p_b	v_a	v_b
5·25	31·31	32·86	0·0217	0·0035^5
12·4	36·99	38·54	0·0173	0·0037^5
18·4	42·22	44·05	0·0140	0·0040^5
21·95	45·81	47·05	0·0118	0·0042^5
26·0	50·25	51·11	0·0092	0·0048
27·15	51·55	52·16	0·0083	0·0053
27·85	52·55		0·0066	

Tabellen 8—14. $C_2H_2 - C_2H_6$ (Fig. 8).

8. C_2H_2.

t	p	v_a	v_b
14·95	38·1	—	—
20·15	43·2	—	—
26·8	50·3	—	—
27·1	50·5	—	—
30·8	55·0	—	—
35·25	61·0	C_1	

9. C_2H_6.

t	p	v_a	v_b
5·55	26·9	0·0252	0·0036
14·5	32·9	0·0193	0·0039
15·0	33·2	0·0192	0·0039
23·05	39·7	0·0143	0·0042^5
30·2	46·3	0·0103	0·0050
32·2	48·6	C_2 0·0067	

10. $0·27\, C_2H_6 - 0·73\, C_2H_2$.

t	p_a	p_b	v_a	v_b
7·6	38·25	39·61	0·0162	0·0032
13·95	44·63	45·64	0·0125	0·0035
22·2	53·9	54·55	0·0083	0·0042^5
23·75	56·05	56·27 } M	0·0067	0·0052
23·8	—	56·25 } P	—	0·0056
23·85	56·23		R 0·0060^5	

11. $0·41\, C_2H_6 - 0·59\, C_2H_2$.

t	p_a	p_b	v_a	v_b
7·95	—	42·70	—	0·0034
8·0	39·95	—	0·0148	—
14·0	46·1	48·19	0·0117	0·0038
19·35	52·0	53·67	0·0091	0·0044



t	p_a	p_b		v_a	v_b
20·95	54·50	55·11	M	0·0073	0·0052
21·0	54·62	55·12	M	—	0·0054^{5}
21·05	—	55·12	M	—	0·0055
21.1	—	55·05	P	—	0·0058^{5}
21·12	—	55·02		—	0·0060
21·15	54·99		R	0·0060	

12. 0·51 C_2H_6 — 0·49 C_2H_2.

t	p_a	p_b		v_a	v_b
8·4	40·87	45·60		0·0142	0·0036
14·0	46·4	50·50		0·0116	0·0039
19·35	53·27	55·02	M	0·0080	0·0050
19·75	54·10	55·02	M	0·0071	0·0056
19·85	—	54·87	P	—	0·0059
19·9	54·24	—		0·0070	—
19·95	54·57	54·72		0·0066	0·0063
19·96	54·65?		R	0·0063^{5}	

Fig. 8.

13. 0·61 C_2H_6 — 0·39 C_2H_2.

t	p_a	p_b		v_a	v_b
8·85	39·6	44·04		0·0149	0·0037
13·97	44·6	48·42		0·0123	0·0041
20·15	52·10	53·68	M	0·0081	0·0053
20·55	52·61	53·68	M	0·0077	0·0057
20·75	53·06	53·47	P	0·0074	0·0065
20·77	53·4?		R	0·0068	

14. 0·68 C_2H_6 — 0·32 C_2H_2.

t	p_a	p_b	v_a	v_b
6·97	—	39·48	—	0·0037
7·05	34·1	—	0·0188	—
13·95	40·35	45·25	0·0146	0·0040^{5}

t	p_a	p_b	v_a	v_b
22·2	49·17	51·83	0·0096	0·0051
23·05	—	52·35	—	0·0055
23·15	—	52·40 } *M*	—	0·0055
23·35	—	52·41 } *M*	—	0·0059
23·4	—	52·32 *P*	—	0·0063
23·45	51·31	—	$0·0079^{5}$	—
23·5	51·33	—	$0·0079^{5}$	—
23·55	—	52·29	—	0·0064
23·6	—	52·22	—	0·0066
23·65	51·72	52·16	0·0073	0·0066
23·75	52·06	*R*	0·0071	

Tabelle 15—18. CO_2—C_2H_6 (Figur 9).

15. $0·15\,C_2H_6$ — $0·85\,CO_2$.

t	p_a	p_b	v_a	v_b
10·35	48·84	49·46	0·0121	0·0028
16·0	55·72	56·32	0·0098	0·0030
23·15	—	66·32	—	0·0041
23·2	66·15	—	0·0058	—
23·35	66·44	66·52	0·0054	$0·0045^{5}$
23·37	—	66·57 } *P M R*	—	0·0047
23·4	66·54		0·0052	

16. $0·30\,C_2H_6$ — $0·70\,CO_2$.

t	p_a	p_b	v_a	v_b
8·95	48·58	49·07	0·0116	0·0031
14·95	55·82	56·28	0·0087	0·0035
17·28	59·02	59·31	0·0073	0·0038
18·68	—	61·19	—	0·0045
18·69	61·14	—	0·0058	—
18·73	—	61·28 } *M*	—	0·0047
18·75	61·21	61·31 } *M*	0·0057	0·0050
18·77	—	61·29 } *P*	—	—
18·80	61·26	*R*	0·0053	

17. $0·43\,C_2H_6$ — $0·57\,CO_2$.

t	p_a	p_b	v_a	v_b
8·95	47·27	48·46	0·0116	$0·0033^{5}$
14·95	54·50	55·30	0·0084	0·0039
17·55	—	58·42 } *M*	—	0·0049
17·58	58·18	— } *M*	0·0063	—
17·62	58·37	*P* und *R*	$0·0057^{5}$	

18. $0·50\,C_2H_6$ — $0·50\,CO_2$.

t	p_a	p_b	v_a	v_b
8·8	—	47·47	—	0·0035
8·85	45·74	—	0·0124	—
9·05	45·94	—	0·0122	—
9·1	—	47·74	—	0·0035

t	p_a	p_b		v_a	v_b
14·95	52·94	54·10		0·0090	0·0040
17·55	56·63	57·18	} M	0·0068	0·0049
17·75	56·90	57·24	} P	0·0066	0·0056
17·85	56·99	57·15		0·0065	0·0061
17·88	57·10		R	0·0062⁵	

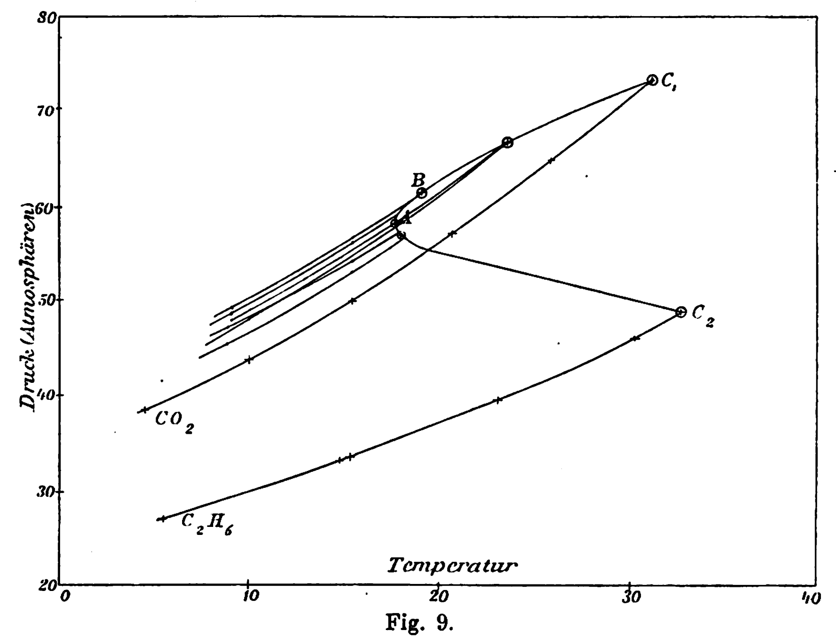


Fig. 9.

Vergleicht man die Figur 7 mit der Figur 6, in welcher die umhüllende Kurve als unmittelbar die zwei kritischen Punkte verbindend gezogen wurde, so zeigen sich zwei Eigentümlichkeiten, welche die wirklichen Verhältnisse von den einfachen, hypothetisch angenommenen unterscheiden.

1. Die Grenzkurven sind nicht, wie gewöhnlich, alle zwischen den Dampfspannungskurven der Bestandteile enthalten, sondern ein Teil derselben fällt oberhalb der N_2O-Kurve. Es giebt deshalb bei jeder Temperatur ein Maximum der Dampfspannung für ein ungefähr 0·20 Äthan enthaltendes Gemisch.

2. Die kritischen Temperaturen sind teilweise unterhalb 32°, der kritischen Temperatur für Äthan. Fügt man ein wenig N_2O (36°) zu C_2H_6 (32°), so wird die kritische Temperatur dadurch erniedrigt, anstatt, wie man erwarten würde, erhöht. Alle Gemische, welche mehr als 0.1 C_2H_6 enthalten, haben kritische Temperaturen unterhalb 32°.



Die niedrigste kritische Temperatur gehört einem ungefähr 0·50 C_2H_6 enthaltenden Gemische an.

Letztere Erscheinung ist ganz neu; die unter 1. genannte nur insofern, als hier die Möglichkeit des Fortbestehens eines Maximums bis an die kritische Gegend bewiesen ist. Die Eigenschaften von Gemischen, welche ein Maximum oder Minimum der Dampfspannung aufweisen, sind schon oft Gegenstand ausführlicher Untersuchungen gewesen; ich brauche hier nur auf die bekannte Arbeit von Konowalow[1]) hinzuweisen. Man weiss jetzt, dass wenn bei gewisser Temperatur ein Maximum der Dampfspannung für ein gewisses Gemisch besteht, der Kondensationsdruck eine konstante, von den Mengen der Phasen unabhängige Grösse ist. Bei jenen Werten der Temperatur und des Druckes besteht deshalb kein Unterschied zwischen den zwei Kondensationsdrucken p_a und p_b, sondern $p_a = p_b$, und die zwei Äste der Grenzkurve müssen sich in dem betreffenden Punkte berühren. Wenn nun die Zusammensetzung des Maximumgemisches von der Temperatur unabhängig wäre, würden die zwei Äste der dem Gemische angehörigen Grenzkurve einander fortwährend berühren und die Kurve deshalb in eine einzige Dampfspannungskurve, wie für eine einfache Substanz übergehen. Im allgemeinen aber muss man annehmen, dass der Gehalt des Maximumgemisches sich stetig ändert; man kann dann eine Kurve ziehen, welche alle Maximumpunkte verbindet, und in diesen von den beiden Ästen der Grenzkurven berührt wird: diese Kurve wird als die Maximumkurve bezeichnet. Es war a priori nicht unmöglich, dass ein bei niedriger Temperatur bestehendes Maximum durch Temperaturerhöhung unterhalb der kritischen Temperatur verschwinden würde. Das würde hier heissen, dass die Maximumkurve die Dampfspannungskurve des Stickoxyduls erreicht hätte. Es ergiebt sich nun aber, dass dies nicht so zu sein braucht. In der Figur 7 endet die Kurve in B, wo sie die kritische Kurve erreicht.

Meine Beobachtungen sind in diesem Falle nicht zahlreich genug, um eine Bewegung des Maximums mit Gewissheit zu konstatieren: dasselbe gehört wenigstens angenähert immer demselben Gemische ($x = 0·20$) an; doch lehrt eine genaue Betrachtung der erhaltenen Resultate, dass das Maximum schon innerhalb der Grenzen der Beobachtungstemperaturen eine kleine Bewegung nach dem Stickoxydul ausgeführt zu haben scheint. Wären die beiden Bestandteile absolut rein gewesen, so wäre die genaue Bestimmung des Maximums und

---

[1]) Wied. Ann. 14, 34.



dessen Änderung mit der Temperatur durch Aufsuchung des konstanten Kondensationsdruckes möglich gewesen; aber die Komponenten enthielten minimale Beimischungen, wodurch der Kondensationsdruck schon vor der Mischung bei der Kompression kleine Änderungen aufwies. Bei 20⁰ war eine Druckvermehrung von 0·15 Atmosphäre nötig, um das N_2O ganz zu verflüssigen, für Äthan ungefähr 0·5 einer Atmosphäre. Das Gemisch, welches 0·18 C_2H_6 enthielt, brauchte 0·33 zur vollständigen Verflüssigung. Wie man bemerkt, erklärt sich letzterer Betrag fast ganz aus der Unreinheit der Komponenten und ist deshalb der Kondensationsdruck für das Gemisch schon beinahe konstant[1]). Das zweite Gemisch enthielt vielleicht eine etwas grössere Beimischung, doch bemerkt man, dass auch die anderen Gemische, je weiter sie dem Maximum entfernt sind, desto grössere Differenzen $p_b - p_a$ aufweisen, und der Einfluss des Maximums ist dann auch unverkennbar. Aber zugleich wird man die Unmöglichkeit genauerer Schlüsse aus den Beobachtungen anerkennen.

Aus der Lage der Kurven kann man leicht ableiten, wie die verschiedenen Gemische sich nach der Theorie beim kritischen Punkte verhalten sollen. Zwischen C_1 und B tritt der Fall der Figur 3 ein, zwischen C_2 und A derjenige der Figur 4, zwischen A und B endlich ist die Lage der Kurven wie in Figur 5. Die Gemische, deren kritischer Punkt zwischen A und B liegt, haben deshalb retrograde Kondensation der zweiten Art, die übrigen r. c. I. Die Komplikation der Verhältnisse, welche von dem Bestehen des Maximumdruckes einerseits, und des Minimums der kritischen Temperatur andererseits abhängen, hat deshalb die r. c. II auf ein beschränktes Gebiet zusammengedrängt, aber bei der gegebenen Lage von C_1 und C_2 konnte das Phänomen nicht ganz verschwinden. In B fallen die drei Punkte P, M und R ganz zusammen: das Maximumgemisch verhält sich dann auch bei dem kritischen Punkte ganz wie eine einfache Substanz[2]). In A fallen P und R zusammen und giebt es daher auch keine retrograde Kondensation, doch ist da

---

[1]) Auf der Skala der Fig. 7 kann man die Grenzkurve für diese Gemische fast nicht von einer einzigen Kurve unterscheiden.

[2]) Hieraus ergiebt sich zum Beispiel, dass für die Richtung der Maximumkurve in B dieselbe Gleichung $\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ gelten muss, welche auch für einfache Stoffe für die Dampfspannungskurve im kritischen Punkte besteht. Van der Waals' empirische Gleichung $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} = 7$ für einfache Stoffe im kritischen Punkte bewährt sich für die Maximumkurven in den Figuren 7, 8 und 9 mit grosser Annäherung (Kon. Akad. Amsterdam, 25. Mai 1897, p. 27).

der Druck im kritischen Punkte kein Maximum auf der Grenzkurve und sind die Erscheinungen deshalb nicht ganz dieselben wie für einen einfachen Stoff.

Ich habe die obenstehenden theoretischen Erscheinungen nicht vollständig beobachten können; das charakteristische Phänomen der retrograden Kondensation gehört Temperaturen zwischen t_P und t_R an. Überhaupt sind nun die Grenzkurven sehr schmal und die Punkte P und R (und ebenso M) folglich sehr nahe zusammen. Überdies wird die Schwerkraft, wie oben angegeben, die Tendenz haben, die Deutlichkeit der Erscheinungen zu vermindern. Wie man jetzt einsieht, wird die Beobachtung besonders schwer zwischen A und B, dass in beiden Punkten P und R zusammenfallen. Dazu kommt noch der Umstand, dass eine Beimischung von permanentem Gase, die nimmer vollständig zu vermeiden ist, die Tendenz hat, die retrograde Kondensation der ersten Art zu verstärken und jene der zweiten zu neutralisieren. Ich habe denn auch das gesuchte Phänomen (r. c. II) nicht konstatieren können, und auch zwischen B und C_2, und A und C_1 verhielten die Gemische sich fast wie reine Substanzen. Bei der Kombination $C_2H_6 - C_2H_2$, wo A und B noch näher zusammenliegen, als bei den anderen Paaren, war es a priori unmöglich, r. c. II zu beobachten. Auch waren diese Gemische nicht ganz so rein, wie die übrigen. Bei den Gemischen von C_2H_6 und CO_2, die besonders rein waren, habe ich den kritischen Erscheinungen noch einmal spezielle Aufmerksamkeit gewidmet; ich konnte da überall zwischen A und C_1 und B und C_2 das Bestehen der drei kritischen Punkte M P und R konstatieren, und ihre relative Lage erwies sich als mit den Figuren 3 und 4 in guter Übereinstimmung, auch konnte ich da bisweilen r. c. I konstatieren. Für das Gemisch 0·43 aber, dessen kritischer Punkt auf der Strecke AB liegt, konnte ein Unterschied zwischen P und R nicht beobachtet werden und deshalb entzog sich die fragliche Erscheinung wieder der Beobachtung. Das Gemisch von minimumkritischer Temperatur enthält hier ungefähr 0·45 C_2H_6. Ein Gemisch, welches ungefähr 0·40 C_2H_6 enthält, würde am Ende die beste Aussicht auf guten Erfolg darbieten.

Auch für $C_2H_6 - C_2H_2$ wurde das Bestehen der Punkte P M und R bei allen fünf Gemischen konstatiert, aber nur bei dem ersten und letzten Gemische verdienen die Bestimmungen ein ähnliches Vertrauen, wie für die anderen Kombinationen. Die anderen Gemische enthielten relativ grössere Beimischungen, die wenigstens teilweise die kritischen Erscheinungen verstärkt haben müssen; man bemerkt das z. B. am Gemisch 0·51 C_2H_6, welches sehr nahe dem Maximumgemische

war und doch deutlich die kritischen Erscheinungen für Gemische aufweist.

Betrachten wir jetzt die korrespondierenden Verhältnisse der vx-Figuren 10, 11 und 12 (Tabellen 19—21: dieselben sind aus den Tabellen 1—7 graphisch interpoliert. Die korrespondierenden Figuren für die beiden anderen Kombinationen haben denselben Charakter; dieselben habe ich hinzuzufügen nicht nötig gefunden).

Tabelle 19—21. $N_2O—C_2H_6$ (Fig. 10—12).

$x = 0$	0·18	0·25	0·43	0·55	0·76	$x = 1$
			19. Volumina bei 20°.			
0·0125	106	102	98^5	113	130	155
$0{\cdot}0025^5$	30	32	35	42^5	41^5	37^5
			20. Volumina bei 25°.			
$0{\cdot}0104^5$	87	78	70^5	84^5	98^5	126
0·0026	33	35^5	42	48	45	40
			21. Volumina bei 26°.			
0·0101	85^5	73	58^5	69	92	120
$0{\cdot}0027^5$	34	37	51	58	48	41

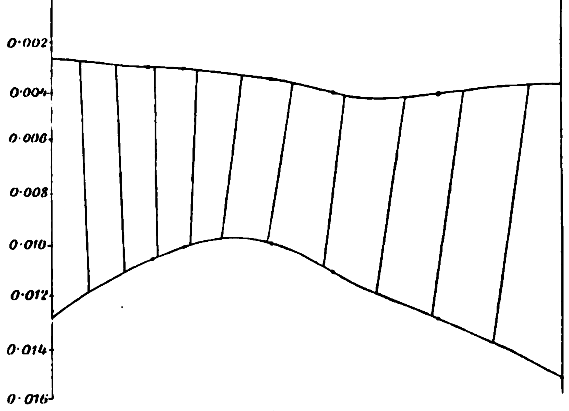


Fig. 10.

Hätte Figur 6 den wirklichen Verhältnissen für die Gemische von C_2H_6 und N_2O entsprochen, so würde die vx-Kurve sich bei 32°, der kritischen Temperatur des Äthan, von der Achse ($x = 1$) gelöst haben und sich allmählich bei Temperaturerhöhung nach der Achse $x = o$ zurückgezogen haben, um daselbst bei 36° der kritischen Temperatur des Stickoxyduls zu verschwinden. Der Faltenpunkt würde in diesem Falle fortwährend die oben erwähnte abnormale, von der X-Achse ab-

gewandte Lage gehabt haben, in welcher demselben ein Minimumdruck auf der vx-Kurve (oder auf der Falte) zukommt. Letzterer Umstand kann unmittelbar aus dem Verband zwischen der Richtung der geraden Linien, welche in der vx-Figur die Koëxistenz zweier Phasen angeben, d. h zwei zusammengehörige Punkte der konnodalen Kurve verbinden,

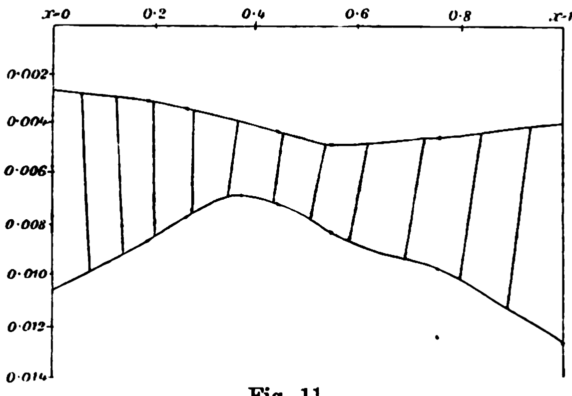


Fig. 11.

einerseits und der Änderung des Druckes andererseits abgeleitet werden. Es gilt nämlich die Regel, dass bei der Bewegung einer geraden Linie auf der Falte der Druck zunimmt, falls dieselbe nach der Seite des scharfen Winkels zwischen Linie und X-Achse stattfindet. Man sieht dann sofort, dass der Druck bei Annäherung an den Faltenpunkt zu-

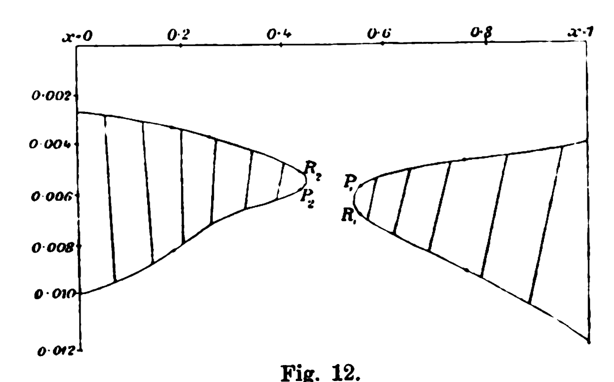


Fig. 12.

nimmt, wenn derselbe in der normalen der X-Achse zugewandten Lage sich befindet, dagegen abnimmt, wo P weiter von der X-Achse entfernt ist als R. Auch folgt aus der Regel unmittelbar, dass für ein Maximum oder Minimum die Drucklinie parallel der V-Achse sein wird, und die Phasen deshalb gleiche Zusammensetzung (x) haben werden.

Man wird jetzt leicht die Bedeutung der Figuren 10—12 einsehen. Bevor die Falte sich von der C_2H_6-Ebene löst, verschmälert dieselbe sich in der Mitte und spaltet sich bei 25·8° unweit der Mitte in zwei. In dem Augenblicke der Spaltung entstehen zwei Faltenpunkte, deren einer auf der Seite des Äthans die normale Lage hat, der andere dagegen die zweite abnormale Lage. Zugleich bemerkt man die Anwesenheit eines Maximumdruckes bei $x = 0{\cdot}20$ ungefähr. Bei Erhöhung der Temperatur ziehen sich beide Falten nach den V-Achsen zurück; die eine verschwindet bei 32° auf der C_2H_6-Achse, ohne ihren Charakter zu ändern; die andere dagegen nähert sich zunächst dem Maximum an, wobei P und R sich allmählich nähern. In dem Augenblicke, wo das Maximum erreicht ist (29° ungefähr), fallen P und R zusammen, das Maximum verschwindet und bei weiterer Temperaturerhöhung liegt P auf der anderen Seite von R, und die kritischen Erscheinungen haben ihren Charakter (von retrog. Kond. II in retrog. Kond. I) geändert. Bei 36° endlich verschwindet auch diese Hälfte der Kurve bei $x = 0$.

Der Punkt A in den pt-Figuren korrespondiert mit dem Punkte, wo die Falte sich spaltet, der Punkt B mit dem Verschwinden des Maximums auf der Falte, und man kann die vollkommene Harmonie der zwei Figuren in allen übrigen Details jetzt leicht verfolgen.

Nachdem ich die beschriebenen Versuche beendigt und Prof. van der Waals vorgelegt hatte, hat er mit Hilfe der Eigenschaften der ψ-Fläche die geometrischen Verhältnisse in den Punkten A und B der pt-Figur ganz klargelegt[1]), und ich werde einige seiner Resultate hier in kurzem ableiten, ohne mich um die Details der mathematischen Beweise zu kümmern.

Es kommt auf die Richtung $\left(\frac{dp}{dt}\right)_P$ der Faltenpunktskurve in A und B an. Man hat nun:

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_P = \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{vx} + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{tx}\left(\frac{dv}{dt}\right)_P + \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vt}\left(\frac{dx}{dt}\right)_P.$$

Betrachten wir jetzt zuerst B. Man weiss schon, dass $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{tx} = 0$ (und auch $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{tx} = 0$), weil das Maximumgemisch im kritischen Punkte sich wie ein einfacher Stoff verhält. Das nämliche folgt aus der vx-Figur, da P in diesem Falle mit R zusammenfällt und die Drucklinie in der vx-Figur immer die Falte in P berührt und deshalb hier in diesem Punkte der v-Achse parallel ist. Aber auch $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vt} = 0$, da der

[1]) Kon. Akad. Amsterdam, Mai und Juni 1895.

Punkt PR noch immer den Charakter eines Maximumpunktes hat. Auch sieht man leicht ein, dass $\left(\frac{dv}{dt}\right)_P$ und $\left(\frac{dx}{dt}\right)_P$ in B nicht unendlich gross sein können. Folglich:

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_P = \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{vx}.$$

Aber es wurde oben (S. 683, Note [2]) schon erwähnt, dass für ein Maximumgemisch, wie für einen einfachen Stoff im kritischen Punkte $\left(\frac{dp}{dt}\right)$ auf der Dampfspannungskurve (und deshalb hier auch auf der Maximumkurve) denselben Wert hat als $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{vx}$. Es folgt, dass die Richtung von Maximumkurve und kritischer Kurve in B zusammenfallen, d. h. die Maximumkurve, wo sie die kritische Kurve erreicht, berührt sie in B.

Um die Richtung der kritischen Kurve in A zu bestimmen, müssen wir die Bedingungen der Spaltung einer Falte aufsuchen. In einem Faltenpunkt gilt die Gleichung

$$A = \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2 = 0\ ^{1}),$$

und dann auch auf der Faltenpunkts-Kurve:

$$\left(\frac{dA}{dt}\right)_P = \left(\frac{\partial A}{\partial t}\right)_{vx} + \left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_{xt}\left(\frac{dv}{dt}\right)_P + \left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_{vt}\left(\frac{dx}{dt}\right)_P = 0.$$

In dem Punkte, wo die Falte sich spaltet, hat man aber:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_{xt} = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_{vt} = 0.$$

Man bedenke nämlich, dass ausserhalb der Falte $A > 0$ und im labilen Teile innerhalb der Falte $A < 0$ [2]). Überdies ist $\frac{\partial A}{\partial t} > 0$ [3]), da in dem betrach-

---

[1]) Weil der Faltenpunkt auf der Spinodallinie liegt (van der Waals, Diese Zeitschr. 5, passim).

[2]) Die Fläche ist beim Spaltungspunkte einer Sattelfläche ähnlich.

[3]) Dass $\frac{\partial A}{\partial t}$ beim Übergang von negativ zu positiv im Spaltungspunkte nicht $= 0$ ist, kann bewiesen werden, indem man nach van der Waals (loc. cit.) $\frac{\partial A}{\partial t}$ berechnet. Van der Waals findet

$$-t\frac{\partial A}{\partial t} = \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - 2\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x \partial v}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v} + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2},$$

wo ε die Energie vorstellt. Man sieht leicht ein, dass im Spaltungspunkte $\frac{\partial p}{\partial v}$ und $\frac{\partial p}{\partial x}$ von 0 verschieden sind. Da $\frac{\partial \psi}{\partial v} = -p$ ist, so folgt, dass $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}$ und $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v} \gtrless 0$ sind, und dasselbe gilt für $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$. Die anderen Grössen hängen von den Konstanten in der Zustandsgleichung ab und $\frac{\partial A}{\partial t}$ ist deshalb nicht notwendig $= 0$.

teten Punkte A vor der Spaltung < 0 und nach der Spaltung > 0 ist. Es folgt daher, dass $\left(\frac{dx}{dt}\right)_p$ und $\left(\frac{dv}{dt}\right)_p$ nicht beide von unendlich gross verschieden sein können. Kehren wir jetzt zur Gleichung für $\left(\frac{dp}{dt}\right)_p$ zurück und bedenkt man, dass in diesem Falle $\frac{\partial p}{\partial x}$ und $\frac{\partial p}{\partial v} \gtrless 0$, da die p-Linie hier nicht die Richtung einer der Achsen zu haben braucht, so findet man: $\left(\frac{dp}{dt}\right)_p = \infty$, d. h. die pt-Kurve hat in A eine der p-Achse parallele Tangente.

Hiermit sind die Verhältnisse in beiden Punkten klargelegt. Aus dem Laufe der Kurve hatte ich ursprünglich[1]) auf das Bestehen von plötzlichen Richtungsänderungen in A und B geschlossen, was aber nach dem obenstehenden nicht zutrifft.

Über die Erscheinungen bei den beiden anderen Gemischsystemen $C_2H_6 — C_2H_2$ und $C_2H_6 — CO_2$ braucht nichts weiter gesagt zu werden, da die Resultate nur quantitativ von denen bei $C_2H_6 — N_2O$ abweichen. Die Resultate für die Kombination $C_2H_6 — C_2H_2$ sind, wie schon oben bemerkt, nicht so zuverlässig, als die für die beiden anderen, weil das Acetylen den anderen Gasen an Reinheit nachstand und überdies nur die Gemische mit 0·68 und 0·27 C_2H_6 unmittelbar aus den Komponenten bereitet waren, die anderen dagegen wegen Mangels an mehr reinem Acetylen aus dem Gemische 0·27 durch Zufügung von C_2H_6 hergestellt wurden. Relativ grössere Beimischung von permanentem Gas sind deshalb da zu befürchten, was auch von den Ergebnissen bestätigt wird. Das Gemisch 0·51 C_2H_6 z. B. war sehr nahe dem Maximumgemische und sollte daher fast konstante Kondensationsdrucke haben, was von der Tabelle nicht bestätigt wird.

Ich will jetzt noch mit einigen Worten auf den Zusammenhang meiner Untersuchungen mit der Konowalowschen Arbeit[2]) zu sprechen kommen. Man kann Konowalows Kurven, welche px-Kurven sind, aus den meinigen z. B. folgenderweise erhalten. Konstruiert man die oben beschriebenen pt-Kurven nach x als dritte Koordinatenachse im Raume und nimmt man Sektionen der so erhaltenen ptx-Fläche parallel der px-Ebene, so erhält man die px-Kurven. Diese px-Kurven sind beiderseits geschlossene Schlingen, deren obere Äste die Konowalowschen Kurven darstellen. Seine Kurven sind nämlich insofern unvollständig, als er nur die Drucke (p_b), bei welchen die Gemische als Flüssigkeit mit

[1]) Phil. Mag. (5) 40, 183—193, Fig. 2, 7, 11, 12.

[2]) Wied. Ann. 14, 34.

Dampf im Gleichgewicht sind, in Betracht gezogen hat. Man kann sich aber die unteren Äste der p_a leicht seinen Kurven zugefügt denken. Wo ein Maximum (oder Minimum) des Druckes besteht, berühren sich die beiden Äste in ihrem Scheitel. Erhöht man jetzt die Temperatur, so kann man die Änderungen, welche die Schlingen in verschiedenen Fällen ergeben würden, wieder leicht verfolgen. Für Gemische von C_2H_6 mit N_2O, oder C_2H_2, oder CO_2 würde die Schlinge sich spalten und die beiden Hälften sich allmählich nach ihren Achsen zurückziehen, wobei das Maximum zum Verschwinden gebracht wird. Auch wird man die Lage der mit den gleichnamigen Punkten in den anderen Figuren analogen Punkte P und R leicht verstehen: P ist der Scheitel der Kurve, R der Punkt, wo die Tangente der p-Achse parallel ist. Der Punkt M hat keine einfache geometrische Bedeutung in der px-Figur.

Es würde von grossem Interesse sein, Konowalows Gemische, zum Beispiel Propylalkohol und Wasser, auf ihre kritischen Erscheinungen zu untersuchen: wenn die Erscheinungen denen für meine Gemische analog sind, so wird gefunden werden, dass das Maximum bestehen bleibt, wiewohl es sich vielleicht ein wenig nach der Seite des Wassers verschieben wird, und dass die kritischen Temperaturen von Gemischen, welche nur wenig Wasser enthalten, unterhalb derjenigen des Propylalkohols selbst liegen.

Es fragt sich nun aber, ob man das Zusammenauftreten des Maximumdruckes und das Minimum der kritischen Temperaturen als einen Zufall betrachten muss, oder ob dasselbe theoretisch aufgeklärt werden kann? Ohne die spezielle Molekulartheorie von van der Waals anzuwenden, kann man schon einsehen, dass die beiden Erscheinungen wahrscheinlich nicht unabhängig sind. Nimmt man nämlich im allgemeinen an, dass die Dampfspannungen einer Substanz an erster Stelle von der gegenseitigen Attraktion ihrer Teilchen abhängen, dass erstere gross sind, wo letztere klein sind, und umgekehrt, so wird man bei Gemischen von zwei Substanzen, die eine relativ kleine Anziehung aufeinander ausüben, relativ hohe Dampfspannungen erwarten, die, wo die Dampfspannungen für die Bestandteile nicht sehr verschieden sind, natürlich teilweise oberhalb derselben fallen und deshalb ein Maximum aufweisen können. Aber für Gemische dieser Art wird man nach Analogie der einfachen Stoffe zur selben Zeit relativ niedrige kritische Temperaturen erwarten, die dann wieder, wenn die kritischen Temperaturen nicht zu weit auseinander liegen, teilweise unterhalb derselben liegen können. Die zwei Erscheinungen würden so hauptsächlich in der geringen gegenseitigen Anziehung der zwei Stoffe ihren Verband haben,

aber nur da, wo zugleich die Dampfspannungen und kritischen Temperaturen der Bestandteile wenig verschieden sind, auftreten können. Ähnliche Betrachtungen kann man über Minimumdampfspannung und maximale kritische Temperatur anstellen, aber zur Prüfung derselben giebt es noch kein experimentelles Material.

Wir können diesen Verband der zwei Erscheinungen nun aber mehr in Details verfolgen, indem wir von der van der Waalsschen Zustandsgleichung Gebrauch machen: wir können dann zugleich einige früher von uns gezogene theoretische Schlüsse numerisch prüfen. Die Zustandsgleichung[1]) hat die bekannte auch für einfache Stoffe geltende Form, aber die Konstanten a und b sind hier nachfolgende Funktionen von x:

$$a_x = a_1 (1-x)^2 + 2a_{12}\, x(1-x) + a_2 x^2$$
$$b_x = b_1 (1-x)^2 + 2b_{12}\, x(1-x) + b_2 x^2.$$

a_1 und b_1 sind die Konstanten für den ersten, a_2, b_2 für den zweiten Stoff, a_{12} ist die Attraktionskonstante zwischen den beiden, b_{12} die Volumkonstante für die Kombination. Für b_{12} gilt die Gleichung:

$$\sqrt[3]{b_{12}} = \tfrac{1}{2} \left\{ \sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2} \right\}.$$

Es ist nun möglich, für die untersuchten Gemische diese Konstanten a_{12} und b_{12} zu berechnen mittels der kritischen Konstanten der Maximumgemische (p und t in Punkt B), da nach oben für dieselben die gewöhnlichen van der Waalsschen kritischen Gleichungen gelten müssen. Aus dem so erhaltenen Werte für a und b_x ergeben sich a_{12} und b_{12}. Die Resultate der Rechnung sind in der Tabelle 22 enthalten. Die so gefundenen Werte von b_{12} stimmen mit den nach obenstehender Gleichung berechneten überein für $C_2H_6 - N_2O$ und $C_2H_6 - CO_2$; für $C_2H_6 - C_2H_2$ dagegen ist das berechnete b_{12} viel kleiner als das theoretische, und sogar kleiner als das b für C_2H_2.

Tabelle 22.

	T_c	p_c	a	b
N_2O	309	71·9	0·00753	0·00197
C_2H_2	308·25	48·8	0·00881	0·00231
CO_2	304·1	61·0	0·00714	0·00190
C_2H_6	305	48·8	0·01078	0·00286
			a_{12}	b_{12}
$N_2O - C_2H_6$ ($x = 0{\cdot}18$)	302·8	65·3	0·00859	0·00239
$C_2H_2 - C_2H_6$ ($x = 0{\cdot}51$)	292·96	54·7	0·00789	0·00229⁵
$CO_2 - C_2H_6$ ($x = 0{\cdot}30$)	291·8	61·3	0·008076	0·002357

[1]) Diese Zeitschr. 5, 134.

Mit Hilfe dieser Werte für a_{12} und b_{12} können wir jetzt für alle untersuchten Gemische die früher betrachteten kritischen Temperaturen für das ungespaltete Gemisch berechnen, welche nach der Theorie (oben Seite 671) immer unterhalb der wirklichen liegen sollen. Die Tabelle 23 giebt das Ergebnis dieser Rechnungen: nur in einem Falle (0·43 $C_2H_6 - CO_2$) ist die berechnete Temperatur oberhalb der gemessenen, aber der Unterschied ist nur 0·08°, also fast zu vernachlässigen. Die Unterschiede sind immer sehr klein, was natürlich mit der Schmalheit der Grenzkurven zusammenhängt: für $C_2H_6 - C_2H_2$ sind sie am grössten, da waren auch in der That die Druckdifferenzen $p_b - p_a$ grösser und die kritischen Erscheinungen stärker ausgesprochen, als für die beiden anderen Kombinationen. Diese hypothetischen kritischen Temperaturen, oder was auf dasselbe hinauskommt, die Werte von a_x/b_x, zeigen ein Minimum, dessen Bestehen von dem Umstande abhängt, dass a_{12}/b_{12} kleiner ist als a_1/b_1 und a_2/b_2. Da nun aber b_{12} theoretisch von b_1 und b_2 abhängt, so ist das a_{12} die Grösse, welche den Wert der Fraktion bestimmt, und sieht man, wie das Minimum, wie oben angenommen, von der Kleinheit der Attraktion abhängt. Da die zwei Sätze von kritischen Temperaturen so wenig verschieden sind, muss das Minimum der wirklich kritischen Temperatur ungefähr mit dem Minimum von a_x/b_x zusammenfallen. Die Tabelle 24 enthält die gemessenen Werte des Minimums (Punkt A) und die berechneten Werte des Minimums für a_x/b_x.

Tabelle 23.

x	$273\,\frac{8}{27}\,\frac{a}{b}$	T_c
	$N_2O - C_2H_6$.	
0·18	302·8	302·8
0·43	299·0	299·05
0·55	298·7	299·05
0·76	300·5	300·85
	$C_2H_2 - C_2H_6$.	
0·27	296·7	296·8
0·41	293·1	294·15
0·51	293·0	293·0
0·61	293·6	293·8
0·68	294·8	296·75
	$CO_2 - C_2H_6$.	
0·15	296·1	296·4
0·30	291·8	291·8
0·43	290·7	290·62
0·50	290·8	290·88

Tabelle 24.

	Min. a/b	Min. $t_c : A$	Max. Druck Berechnet	Max. Druck beobachtet : B
$N_2O—C_2H_6$	$x = 0{\cdot}52$	0·50	0·01	0·20
$C_2H_2—C_2H_6$	$x = 0{\cdot}50$	0·53	0·36	0·51
$CO_2—C_2H_6$	$x = 0{\cdot}48$	0·45	0·10	0·30

Für den Maximumdruck gilt nach van der Waals angenähert folgende Gleichung[1]):

$$\left(\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2}\right)\frac{\partial b_x}{\partial x} = \frac{1}{a_x}\frac{\partial a_x}{\partial x},$$

wo v_1 und v_2 die Volumina der koëxistierenden Dampf und Flüssigkeit angeben. Man kann diese Gleichung nun zuerst zur Berechnung des Maximumgemisches bei niedriger Temperatur, wo das Volum der Flüssigkeit v_1 angenähert gleich b_x gesetzt und $\frac{1}{v_2}$ vernachlässigt werden darf, anwenden. Man erhält dann die Gleichung:

$$\frac{1}{a_x}\frac{\partial a_x}{\partial x} - \frac{1}{b_x}\frac{\partial b_x}{\partial x} = 0 \quad \text{oder} \quad d\,\frac{a_x}{b_x} / dx = 0,$$

das ist die nämliche Gleichung, welche für das Minimum der kritischen Temperatur gilt. Wenn van der Waals' Gleichung uns deshalb hier nicht zu weit irre führt, soll das Gemisch, für welches die kritische Temperatur ein Minimum ist, bei niedriger Temperatur ein Maximum der Dampfspannung haben. Ich habe diese Folgerung aus der Theorie bisher noch nicht prüfen können. Zweitens kann man die Gleichung bei der kritischen Temperatur anwenden, wo $v_1 = v_2 = 3b_x$, was auf:

$$\frac{1}{a_x}\frac{da_x}{dx} - \frac{2}{3}\frac{1}{b_x}\frac{db_x}{dx} = 0$$

führt oder auch:

$$\frac{\partial l \frac{a_x}{b_x}}{\partial x} + \frac{1}{3}\frac{1}{b_x}\frac{\partial b_x}{\partial x} = 0.$$

Das Maximum gehört deshalb hier einem anderen Gemische zu, als bei niedriger Temperatur. Ist x_1 wie oben, der Gehalt an Äthan, so ist $\frac{\partial b_x}{\partial x} > 0$ und deshalb $\partial \frac{a_x}{b_x} / \partial x < 0$. Das Maximum gehört deshalb bei der kritischen Temperatur einem Gemisch zu, für welches dieselbe mit zunehmendem x abnimmt. Es hat sich deshalb nach der Seite des N_2O (resp. C_2H_2 und CO_2), im allgemeinen nach der Substanz mit den höheren Dampfspannungen verschoben. Diese Richtung stimmt gehörig

[1]) Diese Zeitschr. 5, 148—149.

mit der beobachteten: numerisch besteht aber keine gute Übereinstimmung, wie man bei Vergleichung der gemessenen und nach der Formel berechneten Werte von x in B (Tabelle 24) ersieht: diese Nichtübereinstimmung hängt wohl mit der Unrichtigkeit der Zustandsgleichung besonders mit Bezug auf das b zusammen. Doch scheint die van der Waalssche Gleichung den Verband der zwei Erscheinungen in qualitativer Hinsicht gut anzugeben; die Bestimmung der Lage des Maximums meiner Gemische bei niedrigen Temperaturen und die Untersuchung anderer Maximumgemische im kritischen Zustande werden darüber noch näher Aufschluss zu geben haben.

Über den Fall des Minimumdruckes, welcher theoretisch in analoger Weise mit einem Maximum der kritischen Temperatur zusammenhängen soll, liegen noch keine Beobachtungen vor[1]). Ich hoffe bald Gelegenheit zu finden, die Kombination $HCl - C_2H_6O$, welche nach Friedel ein Minimum der Dampfspannung aufweist und keine hohen Temperaturen erfordern wird, in der kritischen Gegend zu untersuchen. Man muss sich aber immer darauf vorbereitet halten, dass die Erscheinungen besonders da, wo starke Attraktion zwischen den Substanzen besteht, den aus der van der Waalsschen Gleichung gezogenen Folgerungen nicht entsprechen.

Ich will noch einiges über die Versuche selbst, und die Bereitung und Reinheit der angewandten Stoffe hinzufügen.

Da es bei Versuchen über Dampfspannungen und kritische Konstanten auf besondere Reinheit der Substanzen ankommt, habe ich die Gase nach sorgfältiger Reinigung, womöglich immer in einen kleinen Cylinder verflüssigt und dann durch Kochen von anderen Gasen befreit. Die Kohlensäure und das Stickoxydul wurden den bekannten Handelscylindern entnommen. Das Stickoxydul brauchte bei 20° nur 0·15 einer Atmosphäre zur vollständigen Verflüssigung $(p_b - p_a)$, was auf sehr grosse Reinheit hinweist; die Kohlensäure war sogar etwas reiner als das Stickoxydul.

Das Äthan bereitete ich auf zwei verschiedene Weisen, durch Elektrolyse von Natriumacetat, und aus Jodäthyl, Alkohol und $ZnCu$.

[1]) Die Beobachtung Dewars, nach welcher ein Gemisch von $^1/_2\, C_2H_2$ und $^1/_2\, CO_2$ eine kritische Temperatur von 41° haben sollte (Proc. roy. soc. London **30**, 542. 1880) habe ich nicht bestätigt gefunden: die kritischen Temperaturen dieser Gemische sind alle zwischen denen der Bestandteile enthalten: für das Gemisch $k = {}^1/_2$ ist zum Beispiel $t_c = 32{\cdot}55°$. Nach persönlicher Mitteilung Dewars enthielt aber sein C_2H_2 etwas C_2H_3Br, was die von ihm erhaltene hohe kritische Temperatur und niedrige Dampfspannung genügend erklärt.



Erstere Methode gab ziemlich reines Äthan, das nur ungefähr eine halbe Atmosphäre zur Verflüssigung brauchte; wiewohl ich das Gas dreimal ganz unabhängig in dieser Weise bereitete, gelang es mir nicht es von der diese Druckvermehrung verursachenden kleinen Beimischung zu befreien. Die Dampfspannungen und kritischen Konstanten stimmten gut überein, wie man z. B. bei Vergleichung der Tabellen 2 und 9 sieht. Die zweite Methode gab ein relativ sehr unreines Äthan; es enthielt eine wechselnde Menge einer leicht kondensierbaren Substanz (Buthan?), welche die Dampfspannungen erniedrigt, die kritische Temperatur und den Druck erhöht, und grosse Differenzen ($p_b - p_a$) verursacht[1]). Wahrscheinlich enthielt das von Haenlen[2]) untersuchte Äthan, welches auf letztere Weise erhalten wurde, und ähnliche abweichende Spannungen und kritische Grössen zeigte, eine solche Beimischung; und wahrscheinlich gilt dasselbe für das von Olszewski[3]) und das von Dewar[4]) untersuchte Gas. Die vollständige hierauf bezügliche Untersuchung habe ich anderswo veröffentlicht[5]).

Das Acetylen wurde aus Calciumkarbid erhalten und sorgfältig gereinigt und getrocknet, konnte aber durch besondere Umstände nicht durch Kondensation gereinigt werden; es erhielt dann auch kleine Beimischungen, welche z. B. bei 20° eine Druckvermehrung ($p_b - p_a$) von 0·6 einer Atmosphäre verursachte. Die Dampfspannungen stimmen gut mit den von Villard[6]) erhaltenen überein, weichen aber von den Pictetschen Zahlen[7]) sehr beträchtlich ab. Zur Konstruktion der Dampfspannungskurven für die einfachen Stoffe habe ich immer das p_a benutzt, weil dasselbe, wenn die Beimischung ein nicht kondensierbares Gas ist, näher der wirklichen Dampfspannung ist als das p_b.

Der Glasapparat, welcher zur Bereitung der Gemische und zur Füllung der Kompressionsröhre mit den Gasen oder Gemischen diente war wesentlich dem früher angewandten ähnlich. Nur schloss ich Kautschukverbindungen diesmal ganz aus. Eine weitere Verbesserung wurde in der Methode angebracht, indem ich die Kompressionsröhre

---

[1]) Die Figur 1 bezieht sich auf eine der aus Jodäthyl erhaltenen Proben von Äthan.

[2]) Lieb. Ann. 282, 245.

[3]) Bull. Akad. des Sc. de Cracovie 1889, S. 27.

[4]) Phil. Mag. (5) 18, 214.

[5]) Proc. roy. soc. Edinburgh 21, 433—442; Zeitschr. für kompr. und flüssige Gase 1897.

[6]) Ann. Ch, et Phys. März 1897.

[7]) Zeitschr. f. kompr. und flüssige Gase 1, 32 (1897). Bei diesen Beobachtungen liegt wohl ein grosses Versehen vor!

nicht von oben mit den Gasen füllte und dann endlich dieselben an der Lampe oben abschmolz, sondern dieselben von unten mit dem Füllungsapparat verband und mittels eines Schliffes und Quecksilberabschlusses davon trennte. Hierdurch wurde erreicht, dass ich der oberen Spitze an der Innenseite vor der Füllung eine gleichmässige Rundung geben konnte, wodurch bei den Versuchen das Rührstäbchen gehörig bis in die Spitze dringen konnte, was für den Effekt des Rührens absolut notwendig ist. Zweitens hatte ich durch besondere Versuche gefunden, dass die Gase bei der Temperatur des geschmolzenen Glases vielfach zersetzt werden. Die Unreinigkeiten, die davon abhängen, wurden in der neuen Methode vermieden.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass der Elektromagnet, der das Rührstäbchen bewegt, ausserhalb des Wasserbades angebracht wurde; diese Veränderung hatte einen günstigen Einfluss auf die Konstanz der Temperaturen.

University College Dundee.

Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse zwischen β-Naphtol und Pikrinsäure in Benzollösung.

Von

B. Kuriloff.

In meiner früheren Abhandlung[1]) habe ich bewiesen, dass die Phasenregel alle möglichen Gleichgewichtsverhältnisse zwischen festen und flüssigen Phasen für beliebige Temperaturen vollständig bestimmt. Aber die Frage, was eigentlich in der flüssigen Phase selbst geschieht, zieht die Phasenregel nicht in Betracht. Man kann im Falle von zwei Stoffen nur eine Vermutung aussprechen, ob die Verbindung bei der Schmelztemperatur mehr oder weniger dissociiert ist[2]). Im Falle dreier Stoffe haben wir schon keine Vermutung dieser Art, und die Frage bleibt offen. Aber in diesem letzten Falle kann man, wenn die Lösungen nicht sehr konzentriert sind, das Massenwirkungsgesetz anwenden und die Frage erledigen.

Betrachten wir die Kurve $SIZT$ (Fig. 4, S. 459) der vorigen Abhandlung. Diese Kurve stellt eine Isotherme für 29·5 dar. Der Ast SI entspricht dem Gleichgewichte zwischen Benzolpikrat, als Bodenkörper, und Lösung (abgesehen von der Dampfphase), der Ast IZ stellt die Isotherme für das Naphtolpikrat und der Ast ZT die Isotherme für das β-Naphtol dar. Die Äste SI und TZ sind sehr wenig ausgedehnt, und wenn wir auch sehr kleine Mengen β-Naphtol, bez. Pikrinsäure zur gesättigten Lösung von Pikrinsäure, bez. β-Naphtol zufügen, so beobachten wir alsbald die Abscheidung von β-Naphtolpikrat, wir gelangen also von den Punkten S und T unmittelbar zu den Punkten I und Z (die Versuche von S. 458).

Da das Gebiet von Gleichgewichten zwischen β-Naphtolpikrat als Bodenkörper und Lösung sehr ausgedehnt ist, so können wir längs dieser Kurve das Massenwirkungsgesetz anwenden.

[1]) Diese Zeitschr. **24**, 441.

[2]) Diese Zeitschr. **23**, 685 (Abhandlung über organische Additionsprodukte).

Die Zahlen für die Löslichkeiten bei verschiedenen Punkten der Isotherme IZ, sowohl SI und TZ sind auf der S. 458 der vorigen Abhandlung gegeben und hier kann man ohne weiteres nur die Resultate besprechen. Die Konzentrationen sind auf g-Mol (10^6) berechnet [1]) und auf 10 ccm Benzollösung bezogen.

Wir haben bereits erwähnt, dass der Unterschied der Löslichkeiten zwischen den Punkten S und I, sowie T und Q sehr klein ist. Diese Differenz stellt die Konzentration des nichtdissociierten β-Naphtolpikrats dar; im Punkte S z. B. ist nämlich nur Benzolpikrat als Bodenkörper, und im Punkte I ist neben Benzolpikrat als zweiter Bodenkörper β-Naphtolpikrat vorhanden [2]). Was aber die Löslichkeit des reinen β-Naphtolpikrats betrifft, so ist sie verhältnismässig gross, was auch aus dem Verlaufe der Isotherme zu sehen ist. Aus dem kleinen Werte der Konzentration des nichtdissociierten β-Naphtolpikrats und dem verhältnismässig grossen Werte der Löslichkeit der reinen Verbindung kann man schon vermuten, dass die Verbindung in der Lösung stark in ihre Komponenten dissociiert ist. Es handelt sich hier selbstverständlich um die gewöhnliche Dissociation nach dem Schema

$$C_{10}H_7OH.C_6H_2(NO_2)_3OH \rightleftarrows C_{10}H_7OH + C_6H_2(NO_2)_3OH. \quad (1)$$

Die elektrolytische Dissociation von Pikrinsäure und β-Naphtol in Benzol ist ohne Zweifel sehr unbedeutend und daher zu vernachlässigen.

Wir sind oben zu dem Schlusse gekommen, dass der Grad der gewöhnlichen Dissociation nach der Gleichung (1) ziemlich gross sein muss. Nehmen wir an, dass die Verbindung vollständig dissociiert ist, und prüfen wir die Gleichung der Gleichgewichtsisotherme. Wenn die Konzentration der Pikrinsäure u_1 und die des β-Naphtols u_2 ist, so muss das Produkt der Konzentrationen nach unserer Voraussetzung konstant bleiben. Die folgende Tabelle stellt die Resultate der Umrechnung der Daten der Versuche 3, 4, 5, 6, 7 und 6 (S. 458).

Nr.	u_1	u_2	$u_1 \times u_2$
3.	3090	426	13·16340
4.	1912	669	12·79128
5.	1047	1043	10·92021
6.	645	1904	12·28080
7.	597	2265	13·52205
8.	523	3063	16·01949

Das Produkt bleibt nicht konstant, da aber die Zahlen sich nicht viel unterscheiden, so kann man schliessen, dass, wenn die Dissociation

[1]) In der Abhandl.: Diese Ztschr. 23, 93 ist auch 10^6 anstatt 10^7 zu setzen.

[2]) Vergl. Behrend, diese Zeitschr. 9, 405; 10, 265.

nicht ganz vollständig ist, sie doch nach diesen Daten für u_1 u_2 sehr weitgehend sein muss.

Nehmen wir jetzt die genaue Gleichung der Gleichgewichtsisotherme und berechnen den Grad der Dissociation und die Gleichgewichtskonstante. Wenn der Grad der Dissociation ohne Zusatz α, und nach dem Zusatz von einer Komponente α_1, die Löslichkeit des reinen β-Naphtolpikrats a g-Mol, diejenige nach dem Zusatz von b g-Mol einer Komponente x ist, so haben wir für das Produkt der nichtdissociierten Teile

$$a(1-\alpha) = x(1-\alpha_1) \tag{1}$$

und für das Produkt der dissociierten Teile

$$(a\,\alpha)^2 = (x\,\alpha_1)(x\,\alpha_1 + b). \tag{2}$$

Bezeichnen wir jetzt $a - x$ durch c, so erhalten wir aus (1) und (2) den Wert von α

$$\alpha = \frac{(b-c)\,c}{(b-2c)\,a} \tag{3}$$

und den Wert der Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{a\,\alpha^2}{1-\alpha}. \tag{4}$$

Für jeden Versuch können wir nach diesen Formeln den Grad der Dissociation und daraus die Zahl nichtdissociierter Molekeln berechnen. Wenn man die letzte Zahl von den gesamten Konzentrationen abzieht, so findet man die Konzentrationen der dissociierten Teile u_1' und u_2' allein, die also der Gleichung $u_1'u_2' =$ konst. gehorchen müssen.

Die folgende Tabelle stellt die Resultate dar, und zwar bedeutet u_1' die Konzentration des dissociierten Teils der Pikrinsäure, u_2' diejenige des β-Naphtols und K die Gleichgewichtskonstante, berechnet nach der Gleichung $K = \frac{u_1' u_2'}{u}$, wo u die Konzentration des nichtdissociierten Teiles ist. Die Konzentration u ist für jeden Versuch nach dem entsprechenden Grade der Dissociation berechnet; dabei wurde für α, den Wert des Dissociationsgrades ohne Zusatz einer Komponente, ein Mittelwert aus verschiedenen Kombinationen der Versuche in Gleichung (1) und (2) genommen, nämlich 0·7926 (u in Mittel $= 217$).

Nr.	u_1'	u_2'	K
3.	2873	209	2767
4.	1689	446	3471
5.	830	826	3160
6.	428	1687	3318
7.	380	1948	3412
8.	306	2846	4013

Die Schwankungen in den Werten der Gleichgewichtskonstante sind hier auch vorhanden. Die Werte von α, berechnet aus den Versuchen 5 und 3, sowie aus den Versuchen 5 und 4 zeigen die grössten Abweichungen. Dieses Resultat zeigt, dass man es hier mit einigen Störungen zu thun hat. Das letzte Resultat kann man auch aus den Versuchen 2 und 9 (S. 458) ersehen, wo die Konzentration von u etwa 250 beim Versuche Nr. 2 und etwa 210 beim Versuche Nr. 9 war, während die Zunahme der Löslichkeit von Pikrinsäure aus dem Vergleich der Versuche Nr. 1 und 2 grösser und die des β-Naphtols aus dem Vergleich der Versuche Nr. 9 und Nr. 10 kleiner ist, als diesen Zahlen entspricht.

Abgesehen von diesen Abweichungen, welche der Bildung des Systems BP oder der verhältnismässig grossen Konzentration der gesättigten Lösungen, sowie den Versuchsfehlern zuzuschreiben ist, können wir auf Grund unserer Resultate behaupten, dass in der flüssigen Phase β-Naphtolpikrat sehr weit dissociiert ist.

Diesen letzten Schluss können wir auf ganz anderem Wege, nämlich durch Anwendung der Gefrierpunkts- oder Siedepunktsmethode unterstützen. Die Bestimmung der Erniedrigung der Schmelztemperatur von Benzol beim Zufügen von β-Naphtolpikrat wurde mit dem Beckmannschen Apparat ausgeführt. Beim Zusatz von 0·3290 g β-Naphtolpikrat zu 21·8 g Benzol erniedrigt sich die Schmelztemperatur auf 0·3755°, daraus folgt, dass das Molekulargewicht der Verbindung gleich 196·9 anstatt 373 für nichtdissociiertes $C_6H_2(NO_2)_3OH.C_{10}H_7OH$ ist. Der Grad der Dissociation lässt sich auf $\alpha = 0{\cdot}887$ berechnen.

Die Resultate der Bestimmungen der Siedepunktserhöhung haben diesen Versuch vollständig bestätigt. Die folgende Tabelle stellt die Resultate der Beobachtung dar, und zwar bedeutet die erste Spalte die zu 43·5 g Benzol zugefügte Menge der Verbindung, die zweite die beobachtete Temperaturerhöhung und die dritte das aus diesen Zahlen berechnete Molekulargewicht.

Nr.	I.	II.	III.
1.	1·7640	0·564	192
2.	2·4690	0·764	198
3.	3·0159	0·949	195

Es scheint nicht überflüssig zu sein, die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen solcher Additionsprodukte, die von mir untersucht sind — Triphenylmethanbenzolat, Benzolpikrat und β-Naphtolpikrat — von einem anderen Gesichtspunkte aus zu betonen. Im Falle

von Triphenylmethan und Benzol[1]), sowohl im Falle der Pikrinsäure[2]) hat diese Methode die Molekulargewichtsbestimmung der einen von beiden Komponenten, nämlich der Pikrinsäure, bez. des Triphenylmethans gegeben. Diese Substanzen verhalten sich in Benzollösung so, als ob keine Verbindungen zwischen ihnen und Benzol existieren. Ganz anders liegt die Sache im Falle von β-Naphtolpikrat; hier finden wir das Molekulargewicht der Verbindung und können daraus schon annäherndermeise den Dissociationsgrad berechnen. In diesem letzten Falle ist die Existenz der Verbindung durch die Molekulargewichtsbestimmungen sehr gut nachweisbar. Da zwischen allen diesen Additionsprodukten keine prinzipiellen Unterschiede vorhanden sind, wie aus meinen Untersuchungen dieser Verbindungen vom Standpunkte der Phasenregel folgt, so muss man die Ursache dieser Erscheinung in dem Lösungsmittel suchen. Die Sache ist also selbstverständlich (und wohl bekannt): die Methoden für Molekulargewichtsbestimmungen der Substanz in einem Lösungsmittel geben ihr eigenes Molekulargewicht unabhängig davon, ob eine Verbindung zwischen dieser Substanz und dem Lösungsmittel existiert; in einem anderen Lösungsmittel ist diese Verbindung nachweisbar. Wenn wir dieses Resultat auf die Hydrate, Ammoniakate und andere Additionsprodukte übertragen, so sehen wir, dass z. B. die Ermittlung der Existenz von Hydraten durch die Siede- oder Gefriermethode nur in einem anderen Lösungsmittel, nicht aber in Wasser geschehen kann (Eisessig bei Pickering[3]).

Schluss.

β-Naphtolpikrat ist, wie wir gesehen haben, in Benzollösung ziemlich weit dissociiert. Wenn wir durch a die Löslichkeit der reinen Komponente bezeichnen und durch b diejenige, wenn zwei Bodenkörper vorhanden sind (alles bezogen auf g-Mol), so erhalten wir die Konzentration des nichtdissociierten Teils als Differenz $b - a$. Wenn diese Differenz sehr klein im Vergleich mit der Löslichkeit c der Verbindung ist, wird die Verbindung sehr weit dissociiert sein. Dieses letzte Verhältnis steht im Zusammenhang mit der Gestalt der Isotherme; aus der Fig. 4 (24, 459) können wir schon sehen, dass, je mehr die Kurve IZ und je weniger die Kurve SI und ZT in Bezug von B ausgedehnt sind, desto grösser der Dissociationsgrad sein wird.

[1]) Diese Zeitschr. 23, 551. [2]) Diese Zeitschr. 23, 681.

[3]) Bei E. Paterno und R. Nasini: Naphtalinpikrat in Benzollösung (Gazz. chim. 19, 202 (1889).



Bei höheren Temperaturen kann man das Massenwirkungsgesetz jedenfalls als eine erste Annäherung brauchen. Die Kurve für 100° (Fig. 3, S. 452) zeigt, dass die Isothermen für die Komponente grössere Ausdehnung in Bezug von B erhalten haben und gleichzeitig die Isotherme für die Verbindung als Bodenkörper verhältnismässig noch ausgedehnter geworden ist, als diejenige für 29·5°. Daraus kann man mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit schliessen, dass in diesem Falle der Dissociationsgrad mit der Temperatur zunimmt.

Die Phasenregel giebt die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen verschiedenen Phasen, das Massenwirkungsgesetz bestimmt diejenige in den Phasen selber und die Zusammenstellung dieser zwei wichtigsten Gesetze der modernen Chemie im untersuchten Falle zeigt, dass, wenn die Richtung und Lage der verschiedenen Löslichkeitskurven den Übergang der Gleichgewichte in dem inhomogenen System darstellt, die Gestalt der Kurven denjenigen für das homogene System angiebt [1]).

---

[1]) In einer späteren Abhandlung werde ich zeigen, in welcher Beziehung die Gleichgewichtskonstante für Benzollösung zu derjenigen für die wässerige Lösung (vergl. meine Abhandl. diese Zeitschr. **23**, 90) steht.

Amsterdam, im September 1897.

Bemerkungen zu einem Aufsatz des Herrn Th. W. Richards: Ueber den Temperaturkoëffizienten des Potentials der Kalomelelektrode mit verschiedenen gelösten Elektrolyten.

Von

A. Gockel.

In dem oben genannten Aufsatz, diese Zeitschrift **24**, 39, bespricht der Herr Verfasser die Resultate, die ich erhielt[1]) bei der Bestimmung des Temperaturkoëffizienten von Thermoelementen, die nach dem Schema gebaut waren

$$Hg—Hg_2Cl_2—\underset{\text{warm}}{\text{Salzlösung}}\;\underset{\text{kalt}}{—}Hg_2Cl_2—Hg.$$

Die von mir angewandten Salzlösungen waren $^1/_2$-norm. Lösungen der Chloride von Zink, Kadmium, Baryum, Strontium und Natrium. Die von mir gefundenen Temperaturkoëffizienten differierten beträchtlich, je nach der Natur der angewandten Lösung. Herr Th. W. Richards hat diese schwer zu erklärenden Versuche wiederholt und er fand speziell für die Kombinationen, die $BaCl_2$, $SrCl_2$ und $NaCl$ enthielten, wesentlich andere Zahlen als ich. Herr Richards hat Recht, wenn er meine damals erhaltenen Zahlen für fehlerhaft hielt. Über die Ursachen dieses Fehlers will ich weiter unten noch sprechen. Herr Richards hat aber wohl übersehen, dass meine Resultate, resp. die daraus gezogenen Folgerungen richtig gestellt wurden in meiner späteren Arbeit über Thermoketten aus Elektrolyten und unpolarisierbaren Elektroden[2]). In diesem Aufsatz ist ein grosser Teil der von Herrn Richards in seiner oben erwähnten Arbeit gefundenen Resultate bereits ausgesprochen. Zu denselben Resultaten kam später auch Hagenbach[3]), der mit viel verdünnteren Lösungen arbeitete.

---

[1]) Gockel, Wied. Ann. **24**, 618 (1885).

[2]) Gockel, Wied. Ann. **50**, 696 (1893).

[3]) Hagenbach, Wied. Ann. **53**, 447 (1894) und **58**, 21 (1896).

Als mutmassliche Fehlerquelle bei meinen ersten Versuchen glaube ich mit Herrn Richards die Zersetzung von Hg_2Cl_2 in $HgCl_2$ und Hg, sowie die Lösung von Quecksilbersalz annehmen zu können. Ich habe in letzter Zeit die Leitfähigkeit von $^1/_2$-norm. Chlorkaliumlösungen bestimmt, die mit Hg_2Cl_2 in Berührung standen. Erwärmt man eine solche Lösung und kehrt dann wieder auf die Ausgangstemperatur zurück, so nimmt die Leitfähigkeit ihren ursprünglichen Wert erst wieder an, nachdem die Lösung bereits wieder mehrere Stunden auf ihrer ursprünglichen Temperatur gestanden hat. Es ändert sich also bei dem Erwärmen durch Aufnahme von Quecksilbersalz die Konzentration der Lösung, und es nimmt beim Abkühlen nur sehr allmählich die Konzentration ihren früheren Wert wieder an. Dadurch, dass ich diesen Punkt, der wie Herr Richards selbst in dankenswerter Weise festgestellt, bei Anwendung von Alkalichloriden besonders stark ins Gewicht fällt, bei meiner ersten Arbeit übersah und unmittelbar nach dem Abkühlen wieder Messungen vornahm, erklären sich wohl die damals gefundenen Abweichungen von den jetzt durch Herrn Richards erhaltenen Zahlen.

Freiburg (Schweiz), physikalisches Institut,
November 1897.

Ueber den Umwandlungspunkt einer festen Lösung.

Von

Victor Rothmund.

Von den zahlreichen Schlüssen, die sich aus der van't Hoffschen Theorie der festen Lösungen[1]) ziehen lassen, sind bis jetzt erst wenige einer experimentellen Prüfung unterzogen worden. Fast alle Arbeiten die seit der Aufstellung der Theorie auf dem erwähnten Gebiete ausgeführt worden sind, beziehen sich auf das Gleichgewicht zwischen einer festen und einer flüssigen Lösung; mit besonderer Vorliebe ist die Löslichkeit isomorpher Mischungen zum Gegenstand der angestellten Versuche gewählt worden[2]), hauptsächlich in der Absicht, Anhaltspunkte über das Molekulargewicht fester Stoffe zu gewinnen.

Es scheint nun von Interesse zu sein, das Studium der festen Lösungen von einer anderen Seite, als es bisher meistens geschehen war, in Angriff zu nehmen, nicht ein Gleichgewicht zwischen einer festen und einer flüssigen Lösung, sondern ein solches zwischen zwei Modifikationen oder mit anderen Worten die Umwandlungserscheinungen einer festen Lösung zu studieren. Es ist dies, so viel mir bekannt, erst einmal geschehen, nämlich in einer Arbeit von Bellati und Lussana[3]) über die Änderung des Umwandlungspunktes des Salpeters durch den Zusatz anderer Nitrate. Die theoretische Deutung, welche die beiden Forscher ihren Versuchen geben, scheint mir nicht ganz einwandfrei. Der Gegenstand bietet ein doppeltes Interesse, weil sich die Theorie der festen Lösungen durch eine derartige Untersuchung einer Prüfung unterziehen lässt und weil Beiträge zur Lösung der Frage nach den Molekulargewichten fester Körper in verschiedenen Modifikationen geliefert werden können.

---

[1]) Diese Zeitschr. 5, 322.

[2]) Roozeboom, diese Zeitschr. 8, 531 (1891). — Nernst, diese Zeitschr. 9, 137 (1892). — Muthmann und Kuntze, Zeitschr. f. Krystallographie und Mineralogie 23, 368 (1894). — Küster, diese Zeitschr. 17, 357 (1895). — Fock, Zeitschrift f. Krystallogr. und Mineral. 28, 337 (1897).

[3]) Atti del reale istituto Veneto (7) 26, 995 (1891).



Für die Theorie der Umwandlungserscheinungen bei verdünnten festen Lösungen sind die Grundlagen gegeben durch die von van't Hoff[1]) gemachten Annahmen, dass auch in festen Lösungen der gelöste Stoff einen osmotischen Druck ausübt und dass für diesen Druck die Gesetze von Boyle und Charles und die Hypothese von Avogadro gelten.

Betrachten wir z. B. eine verdünnte isomorphe Mischung, also eine solche, bei welcher der eine Bestandteil gegenüber dem andern bedeutend vorherrscht; dieser letztere Bestandteil, das Lösungsmittel, soll bei irgend einer Temperatur einen Umwandlungspunkt haben. Denken wir uns nun den Mischkrystall erwärmt, so wird bei einer Temperatur, die von der Umwandlungstemperatur der reinen Substanz nicht weit entfernt ist — ob sie höher oder tiefer liegt, lässt sich nicht allgemein angeben — eine Umwandlung eintreten: es wird sich die zweite Modifikation des Lösungsmittels entweder rein oder mit dem andern Bestandteil isomorph gemischt abscheiden. Wenn man die Zusammensetzung der beiden Modifikationen bestimmen könnte und zwar bei verschiedenen Konzentrationen, aber gleicher Temperatur, so liesse sich daraus mit Hilfe des Verteilungssatzes von Nernst[2]) das Verhältnis der Molekulargewichte des gelösten Stoffes in den beiden Modifikationen ermitteln.

Eine derartige Methode wird mit grossen experimentellen Schwierigkeiten zu kämpfen haben. Es lässt sich aber auch ein anderer Weg einschlagen, der zu dem gleichen Ziele führt.

Man hat nämlich bei der Untersuchung irgend eines Gleichgewichts zwischen zwei Lösungen zwei Wege zur Verfügung; man kann bei gegebener Temperatur die Konzentration oder bei gegebener Konzentration die Temperatur, bei welcher Gleichgewicht eingetreten ist, bestimmen. Zu der ersten Klasse gehören die Bestimmung der Dampfdruckerniedrigung, der Löslichkeitserniedrigung[3]), der Löslichkeit isomorpher Mischungen, und die von Ponsot[4]) vorgeschlagene Methode, statt der Gefrierpunktserniedrigung die Löslichkeit des Eises zu messen. Von den Methoden der zweiten Kategorie, bei welchen die Konzentration die unabhängige und die Temperatur die abhängige Veränderliche bildet, sind die wichtigsten die Messung der Gefrierpunktserniedrigung und der Siedepunktserhöhung. Diese Methoden beruhen auf einer Temperaturmessung; da eine solche sich genauer und bequemer ausführen lässt

[1]) l. c.

[2]) Diese Zeitschr. 8, 110 (1891).

[3]) Nernst, Diese Zeitschr. 6, 16 (1890).

[4]) Compt. rend. 118, 977 (1894).

als die Messung eines Gleichgewichtszustandes bei konstanter Temperatur, so sind die Methoden der zweiten Klasse im allgemeinen vorzuziehen.

Dies gilt auch für die Umwandlungserscheinungen bei festen Lösungen. Die experimentelle Aufgabe besteht dann darin, die Änderung des Umwandlungspunktes durch eine isomorphe Beimischung zu untersuchen.

Was die Theorie der Erscheinung betrifft, so gestaltet sich dieselbe sehr einfach, wenn der gelöste Stoff in die eine, etwa die bei tieferer Temperatur stabile Modifikation nicht eingeht, wenn also das reine Lösungsmittel sich abscheidet. Der Vorgang ist dann vollkommen analog dem Gefrieren einer flüssigen Lösung, und alle hierfür gefundenen Gesetze gelten auch für die feste Lösung, namentlich die bekannte Formel von van't Hoff für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung

$$K = 0{\cdot}02 \frac{T^2}{Q},$$

wobei nur statt des Gefrierpunkts der Umwandlungspunkt und statt der Schmelzwärme Q die Umwandlungswärme einzusetzen ist. Ist letztere bekannt, so kann durch Bestimmung der Erniedrigung des Umwandlungspunktes das Molekulargewicht des im Krystall gelösten festen Körpers berechnet werden. Die Formel lässt sich für diesen Fall ganz in der gleichen Weise wie für die Gefrierpunktserniedrigung ableiten.

Bellati und Lussana sind bei der Berechnung ihrer Versuche von dieser Formel ausgegangen, ohne indes einen Beweis zu erbringen, dass die erwähnte Voraussetzung für die Gültigkeit derselben erfüllt ist. Sie fanden beim Thalliumnitrat die Erniedrigung proportional dem Gehalt, wenigstens so lange derselbe klein ist, und ungefähr halb so gross, wie die unter der Voraussetzung, dass das Thalliumnitrat die einfache Formel besitzt, berechnete. Daraus schliessen sie auf die Existenz des Doppelsalzes $2\,TlNO_3.KNO_3$ in der festen Lösung. Diese Annahme ergiebt eine leidliche Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Experimentes, ebenso beim Rubidium die Annahme des Salzes $3\,RbNO_3.KNO_3$. In den anderen Fällen versagt diese Deutung der Resultate; Zusatz von Blei-, Strontium-, Baryum- und Silbernitrat erhöht den Umwandlungspunkt. Zur Erklärung dieser Erscheinung sind die Autoren zu der Annahme gezwungen, dass der gelöste Stoff sich in beiden Modifikationen befindet. Ich halte dies auch in den zwei ersten Fällen für sehr wahrscheinlich.

In diesem Falle sind die theoretischen Verhältnisse etwas komplizierter, doch lässt sich auch hier die Theorie aus den angegebenen



Voraussetzungen vollständig entwickeln. Der Fall ist analog der Siedepunktsänderung durch Zusatz eines flüchtigen Stoffes oder der Gefrierpunktsänderung, wenn mit dem Lösungsmittel ein Teil des gelösten Stoffes ausfriert.

Die Beziehung, in welcher die Änderung des Umwandlungspunktes zu den Konzentrationen in den beiden festen Phasen steht, ergiebt sich mit Hilfe der Thermodynamik aus der Annahme der Gültigkeit der Gasgesetze in festen Lösungen. Ich ziehe es jedoch vor, an Stelle dieser Sätze von einem Satz auszugehen, der dem von Raoult für flüssige Lösungen aufgestellten vollkommen entspricht, dass nämlich die relative Dampfdruckerniedrigung der molekularen Konzentration des gelösten Stoffes gleich ist. Dieser Satz ist übrigens vollkommen gleichwertig mit der Annahme der Gasgesetze für feste Lösungen und lässt sich leicht aus denselben ableiten, nur im Interesse grösserer Anschaulichkeit der Beweisführung vermeide ich lieber die Vorstellung eines osmotischen Druckes in einem festen Körper. Ferner mache ich die Annahme, dass die feste Lösung eine verdünnte sein soll.

Bei dem reinen Stoff, der in überwiegender Menge vorhanden sein soll, dem Lösungsmittel, ist der Dampfdruck der beiden Modifikationen im Umwandlungspunkt der gleiche. Wird nun in der einen Modifikation dieses Stoffes eine kleine Menge eines anderen damit isomorphen aufgelöst, so sinkt dadurch der Partialdruck des Lösungsmittels und zwar ist die relative Dampfdruckerniedrigung nach dem angenommenen Gesetz

$$\frac{P_1 - p_1}{P_1} = c_1,$$

oder

$$p_1 = P_1 (1 - c_1), \tag{1}$$

worin P_1 den Dampfdruck über der reinen Substanz, p_1 den Partialdruck über der festen Lösung und c_1 die molekulare Konzentration derselben bezeichnen soll.

Eine ganz analoge Gleichung gilt für die zweite Modifikation:

$$\frac{P_2 - p_2}{P_2} = c_2 \tag{2}$$

oder

$$p_2 = P_2 (1 - c_2).$$

Wir denken uns nun die erste Modifikation der festen Lösung auf ihre Umwandlungstemperatur t gebracht; wenn dann die Konzentration c_2 in der zweiten Modifikation so gross ist, dass beide Modifikationen miteinander im Gleichgewicht stehen, so müssen die Partialdrucke des Lösungsmittels einander gleich sein, also

$$p_1 = p_2$$

und

$$P_1(1 - c_1) = P_2(1 - c_2). \tag{3}$$

P_1 ist hier der Dampfdruck über der reinen Substanz bei der Temperatur t_1, der Umwandlungstemperatur der Lösung von der Konzentration c_1.

Ist t_0 der Umwandlungspunkt des reinen Lösungsmittels und P_0 sein Dampfdruck in diesem Punkt, so können wir P_1 durch folgende Reihe darstellen:

$$P_1 = P_0 + \left(\frac{dP_0}{dt}\right)_1 (t_1 - t_0) + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2P_0}{dt^2}\right)_1 (t_1 - t_0)^2 + \cdots$$

Der den Differentialquotienten beigesetzte Index 1 soll bedeuten, dass sich der Quotient auf die erste Modifikation bezieht; bekanntlich sind ja die Differentialquotienten des Dampfdruckes nach der Temperatur von zwei im Gleichgewicht miteinander stehenden Phasen verschieden, während die Drucke selbst gleich sind.

Da wir die Lösung als verdünnt vorausgesetzt haben, wird $t_1 - t_0$ klein, wir können also die zweite und die höheren Potenzen dieser Grösse vernachlässigen und erhalten

$$P_1 = P_0 + \left(\frac{dP_0}{dt}\right)_1 (t_1 - t_0). \tag{4}$$

Ein ganz analoger Ausdruck ergiebt sich für die zweite Modifikation:

$$P_2 = P_0 + \left(\frac{dP_0}{dt}\right)_2 (t_1 - t_0).$$

Setzen wir diese Werte in Gleichung (3) ein, so finden wir:

$$\left[P_0 + \left(\frac{dP_0}{dt}\right)_1 (t_1 - t_0)\right](1 - c_1) = \left[P_0 + \left(\frac{dP_0}{dt}\right)_2 (t_1 - t_0)\right](1 - c_2),$$

oder
$$t_1 - t_0 = \frac{P_0(c_1 - c_2)}{\left(\frac{dP_0}{dt}\right)_1 (1 - c_1) - \left(\frac{dP_0}{dt}\right)_2 (1 - c_2)}. \tag{6}$$

Da wir die Konzentrationen c_1 und c_2 als klein vorausgesetzt haben, so verschwinden sie gegenüber der Einheit; der Nenner des letzten Ausdrucks wird dadurch

$$\left(\frac{dP_0}{dt}\right)_1 - \left(\frac{dP_0}{dt}\right)_2.$$

Nun ist nach einer bekannten thermodynamischen Beziehung

$$\left(\frac{dP_0}{dt}\right)_1 = \frac{q_1}{Tv}$$
$$\left(\frac{dP_0}{dt}\right)_2 = \frac{q_2}{Tv},$$

worin q_1, bez. q_2 die Verdampfungswärmen der beiden Modifikationen, T die absolute Temperatur und v das Volumen des gesättigten Dampfes im Umwandlungspunkt bedeuten.

Daraus folgt

$$\left(\frac{dP_0}{dt}\right)_1 - \left(\frac{dP_0}{dt}\right)_2 = \frac{1}{Tv}(q_1 - q_2).$$

$q_1 - q_2$, die Differenz der Verdampfungswärmen der beiden Modifikationen, ist gleich der Umwandlungswärme Q.

Setzen wir diese Werte in Gleichung (6) ein, so ergiebt sich:

$$t_1 - t_0 = \frac{P_0 Tv(c_1 - c_2)}{Q},$$

oder

$$t_0 - t_1 = \frac{RT^2}{Q}(c_2 - c_1). \tag{7}$$

Für den Fall, dass $c_1 = 0$ wird, d. h. dass beim Abkühlen das reine Lösungsmittel ausfriert, erhalten wir daraus

$$t_0 - t_1 = \frac{RT^2}{Q}c_2,$$

also die Formel von van't Hoff für die Gefrierpunktserniedrigung.

Die Gültigkeit der Formel (7) ist aber nicht auf den Fall beschränkt, für welchen sie abgeleitet wurde. Planck[1]) ist auf Grund sehr allgemeiner Betrachtungen zu der gleichen Formel gelangt, woraus hervorgeht, dass dieselbe für irgend zwei miteinander im Gleichgewicht stehende Phasen Gültigkeit besitzt. Aber auch auf dem von mir eingeschlagenen Wege lässt sich das gleiche zeigen, denn die obige Ableitung enthält keine Voraussetzung, welche zur Beschränkung auf feste Lösungen zwingt.

Aus der Formel (7) lässt sich also berechnen, wie sich irgend ein Umwandlungspunkt — letzteren Begriff im weitesten Sinne genommen — durch einen Zusatz ändert. Sie giebt die Theorie aller auf S. 706 als zur zweiten Kategorie gehörig bezeichneten Methoden, während diejenige der Methoden der ersten Kategorie durch den Ver-

[1]) Vorlesungen über Thermodynamik, Leipzig 1897. Die Kombination der Gleichung auf Seite 239:

$$(c_1 + c_2 + c_3 + \cdots) - (c_1' + c_2' + c_3' + \cdots) = \log k$$

und der Gleichung auf Seite 233:

$$\log k = \frac{1}{R}\,\frac{r}{\vartheta^2}(\vartheta - \vartheta_0)$$

führt auf die oben entwickelte Form.

teilungssatz von Nernst gegeben ist. Für einzelne Fälle sind schon früher der obigen entsprechende Formeln abgeleitet worden, so für die Siedepunktsänderung durch flüchtige Substanzen unter gewissen beschränkenden Voraussetzungen von Planck[1]), wobei bereits auf die allgemeine Gültigkeit derselben hingewiesen wurde, ferner für denselben Fall von Nernst[2]) ohne die erwähnten Voraussetzungen. Schliesslich möchte ich noch bemerken, dass die Formel (7) auch die Theorie des Schmelzens verdünnter isomorpher Mischungen umfasst, einer Erscheinung, die bisher noch nicht vom thermodynamischen Standpunkte betrachtet worden ist.

Wird die Gleichung etwas umgeformt, so tritt ihre Anwendbarkeit besser hervor. Da die beiden Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen, so muss sich auf die Konzentrationen in denselben der Verteilungssatz anwenden lassen

$$\frac{c_1}{c_2^n} = k,$$

worin n angiebt, wie viel mal das Molekulargewicht in der zweiten Phase grösser ist als in der ersten und k von der Konzentration nicht abhängt. Formel (7) geht durch Kombination mit dieser Gleichung über in

$$t_0 - t_1 = \frac{RT^2}{Q}(c_2 - kc_2^n)$$
$$= \frac{RT^2}{\varphi} c_2 (1 - kc_2^{n-1}).$$

Ist $n = 1$, d. h. ist das Molekulargewicht in beiden Phasen das gleiche, so wird

$$t_0 - t_1 = \frac{RT^2}{\varphi}(1 - k)c_2, \tag{8}$$

also die Änderung der Umwandlungstemperatur proportional der Konzentration des gelösten Stoffes.

Sind die Molekulargewichte verschieden, z. B. $n = 2$, so wird

$$t_0 - t_1 = \frac{RT^2}{\varphi}(c_2 - kc_2^2),$$

die Proportionalität besteht also nicht mehr.

Man hat demnach in der Untersuchung des Umwandlungspunktes bei verschiedenen Konzentrationen ein Mittel, um zu entscheiden, ob das Molekulargewicht des gelösten Stoffes in beiden Modifikationen das gleiche ist oder nicht, ohne dass die Kenntnis der Umwandlungswärme oder des Teilungsverhältnisses

---

[1]) Diese Zeitschr. 2, 405 (1888).
[2]) Diese Zeitschr. 8, 124 (1891).

erforderlich ist, ebenso wie man aus der Änderung des Siedepunkts durch den Zusatz eines flüchtigen Stoffes ermitteln kann, ob derselbe in der Lösung das gleiche Molekulargewicht hat wie im Dampf[1]).

Die experimentelle Aufgabe besteht also darin, den Umwandlungspunkt fester Lösungen von verschiedener Konzentration zu bestimmen und zu untersuchen, ob seine Änderung dem Gehalt proportional ist.

Versuche.

Sieht man von den Salzen ab, bei denen möglicherweise kompliziertere Verhältnisse auftreten, so ist es nicht ganz leicht, ein geeignetes Versuchsmaterial zu finden. Zuerst machte ich Versuche mit isomorphen Mischungen von Schwefel und Selen. Den Umwandlungspunkt bestimmte ich mittels des Dilatometers nach der von van't Hoff und Reicher[2]) angegebenen Methode. Damit kam ich aber nicht zum Ziel, weil die Umwandlung langsam vor sich geht und ich deshalb keine für meine Zwecke genügende Genauigkeit erreichen konnte.

Eine brauchbare Substanz fand ich schliesslich im Tetrabromkohlenstoff. Wie Lehmann[3]) entdeckte, ist derselbe dimorph; er krystallisiert aus dem Schmelzfluss in regulären Krystallskeletten, die sich bei etwa 46° sehr rasch in eine andere doppeltbrechende Modifikation umwandeln. Dieselbe ist monoklin, wie Herr Zirngiebl durch eine im hiesigen mineralogischen Institut ausgeführte Untersuchung nachwies. Sehr gut lässt sich die Umwandlung unter dem Mikroskop zwischen gekreuzten Nicols beobachten. Aus dem Schmelzfluss scheiden sich zuerst vollkommen dunkle Krystallskelette ab, bei weiterem Abkühlen treten dann plötzlich an mehreren Stellen glänzende Polarisationsfarben auf, die sehr rasch das ganze Gesichtsfeld erfüllen. Auch zur Demonstration der Umwandlungserscheinungen scheint der Tetrabromkohlenstoff geeignet zu sein. Die Umwandlung geht ausserordentlich rasch und präzis vor sich, die Unterkühlung unter den Umwandlungspunkt, die „surfusion cristalline“[4]) beträgt nur wenige Zehntelgrade.

Es ist sehr merkwürdig, was für grosse Unterschiede in der Geschwindigkeit derartiger Umwandlungen bestehen. Dass im allgemeinen erhöhte Temperatur einer schnellen Umwandlung günstig ist, lässt sich als höchst wahrscheinlich annehmen, aber sicher ist die Temperatur

[1]) Nernst, Diese Zeitschr. 8, 129 (1891).
[2]) Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie 8, 596 (1884).
[3]) Molekularphysik, Leipzig 1888, I, 178.
[4]) Mallard, Bulletin de la société mineralogique 5, 229 (1882).



allein nicht massgebend. So geht z. B. beim Rubidiumnitrat die bei 161° erfolgende Umwandlung sehr rasch vor sich, dagegen die zweite bei 219° sehr langsam[1]). Was sonst mitwirkt, ob etwa die Stärke der Unterkühlung oder die Grösse der Umwandlungswärme mit der Geschwindigkeit des Vorgangs in Zusammenhang steht, sind sehr interessante Fragen, zu deren Lösung jedoch bis jetzt alle Anhaltspunkte fehlen.

Der Umwandlungspunkt des Tetrabromkohlenstoffs lässt sich nach der dilatometrischen Methode mit einer Genauigkeit von höchstens 0,1° bestimmen. Viel eleganter und genauer ist jedoch die Bestimmung nach der thermometrischen Methode[2]), welche zuerst von Hittorf[3]) bei der Untersuchung des Kuprosulfides und des Silbersulfides angewendet wurde. Sie beruht darauf, dass man zunächst durch Erwärmen die bei höherer Temperatur stabile Modifikation herstellt, dieselbe langsam erkalten lässt und beobachtet, bei welcher Temperatur infolge der freiwerdenden Umwandlungswärme eine Verzögerung in der Abkühlung oder eine Temperatursteigerung eintritt. Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Methode ist, dass der Vorgang schnell genug vor sich geht. Die Bestimmung lässt sich am besten mittels des Beckmannschen Gefrierpunktsapparates ausführen; das Prinzip, auf dem sie beruht, ist ja genau das nämliche wie das der Gefrierpunktsmethode.

Das Verfahren, das ich anwendete, war folgendes: Ich suspendierte so viel von der Substanz in Wasser, dass sich noch darin umrühren liess, und brachte das ganze in das Gefriergefäss des Beckmannschen Apparates; das weite Becherglas, in welches das Gefriergefäss eingesetzt wurde, war mit Wasser gefüllt, dessen Temperatur etwas höher war als der Umwandlungspunkt. Während das Gefriergefäss die Temperatur des Bades annimmt, muss sehr fleissig umgerührt werden, sonst setzt sich die ganze suspendierte Substanz am Boden fest, wodurch der Versuch unbrauchbar wird. War die Umwandlung in die reguläre bei höherer Temperatur stabile Modifikation eingetreten und hatte die Substanz im Gefriergefäss die Temperatur des Wassers im Becherglas angenommen, so umgab ich das Gefriergefäss mit dem Luftmantel, setzte es wieder in das Becherglas und liess es unter fortwährendem Umrühren sich abkühlen. Das Thermometer sank zuerst schnell, dann

[1]) W. Schwarz, Beiträge zur Kenntnis der umkehrbaren Umwandlungen polymorpher Körper, Seite 44. Göttingen 1892.

[2]) Van't Hoff und Cohen, Studien zur chemischen Dynamik. Seite 188. Amsterdam und Leipzig 1896.

[3]) Pogg. Ann. 84, 18 (1851).

immer langsamer, stieg hierauf, um dann von neuem erst langsam, dann immer rascher zu sinken, kurz es verhielt sich genau so wie in einer gefrierenden Substanz. Dass der höchste Punkt, den das Thermometer hierbei erreicht, wirklich der Umwandlungspunkt ist, ging aus einem Vergleich der nach der thermometrischen Methode gewonnenen Daten mit denjenigen, welche die dilatometrische Methode ergab, hervor. Ein Präparat, das nicht ganz frei von Tetrachlorkohlenstoff war, zeigte bei der dilatometrischen Bestimmung einen Umwandlungspunkt von 46,78°, während die thermometrische 46,68 ergab, also eine in Anbetracht der nicht sehr grossen Genauigkeit der ersteren Methode vollständig befriedigende Übereinstimmung.

Es ist bekannt, dass die organischen Chlor- und Bromverbindungen isomorphe Mischungen miteinander geben, demnach war mit Sicherheit darauf zu rechnen, dass dies auch beim Tetrabrom- und Tetrachlorkohlenstoff der Fall sein werde. Einen Beweis dafür liefert folgender Versuch: Löst man Bromkohlenstoff in Alkohol, fügt zu der Lösung etwas Chlorkohlenstoff und giesst dieselbe in Wasser, so fällt ein Präparat aus, dessen Schmelzpunkt um einige Grade (in einem Fall erhielt ich eine Differenz von 5°) tiefer liegt als der des reinen Bromkohlenstoffs und in dem sich auch analytisch die Anwesenheit von Chlor nachweisen lässt.

Auf diese Weise war es also leicht, Mischkrystalle zu erhalten, aber die Bestimmung des Gehaltes an den beiden Bestandteilen war mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Zuerst muss die Substanz durch Erhitzen im Rohr mit methylalkoholischem Natron zersetzt werden. Unter den analytischen Methoden zur Bestimmung des Chlors neben Brom kommen die indirekten für den vorliegenden Fall überhaupt nicht in Betracht, weil die Genauigkeit derselben bei so geringen Mengen von Chlor, wie sie bei meinen Versuchen vorlagen, sehr klein ist. Aber auch unter den direkten Methoden ist es mir trotz vieler Versuche nicht gelungen, eine ausfindig zu machen, welche eine kleine Menge Chlor neben einer grossen Menge Brom mit genügender Genauigkeit zu bestimmen gestattet.

Es blieb mir schliesslich nichts anderes übrig, als einen synthetischen Weg einzuschlagen, nämlich eine gewogene Menge Tetrabromkohlenstoff in Alkohol zu lösen, eine gewogene Menge Tetrachlorkohlenstoff hinzuzusetzen und durch Eingiessen der Lösung in Wasser die Mischung auszufällen. Zuvor musste ich mich aber von der Brauchbarkeit des Verfahrens überzeugen durch den Nachweis, dass wirklich die ganze Menge des gelösten Chlorkohlenstoffes sich im ausgefallenen



Bromkohlenstoff wieder vorfand oder, wenn dies nicht der Fall war, dass der hierdurch entstandene Fehler sich durch eine zuverlässige Korrektion ausgleichen liess. Es ging aus Versuchen, über die ich weiter unten näheres mitteilen werde, hervor, dass das letztere der Fall war, dass aber nur bei den höheren der von mir untersuchten Konzentrationen die anzubringende Korrektion einen merklichen Betrag erreichte.

Die Darstellung des Tetrabromkohlenstoffs geschah nach der von Wallach[1]) angegebenen Methode aus Aceton und Brom in verdünnter alkalischer Lösung. Das so erhaltene Präparat ist jedoch nicht vollständig rein, wenn es aus den Materialien des Handels hergestellt wird. Man kann es reinigen, indem man es wiederholt in Alkohol löst und durch Eingiessen in Wasser ausfällt. Verwendet man nicht zu wenig Alkohol, so wird das Präparat dadurch reiner, wovon man sich durch Bestimmung des Umwandlungspunktes überzeugen kann. Wenn ein Wiederholen des erwähnten Reinigungsverfahrens keine Änderung dieses Punktes mehr bewirkt, so kann man das Präparat als rein ansehen. Um jedoch ganz sicher zu sein, habe ich zum Vergleich ein Präparat aus vollkommen reinen Materialien hergestellt. Ich verwendete aus Natrium dargestelltes vollkommen chlorfreies Ätznatron und das reinste Brom des Handels, nachdem ich es vorher zweimal über Bromkalium destilliert hatte. Dieses vollkommen reine Präparat zeigte nach zweimaligem Umkrystallisieren den Umwandlungspunkt 46,91. Schwarz[2]) giebt 46,1 an, also eine etwas niedrigere Zahl, was vielleicht von der Beimengung einer geringen Menge Tetrachlorkohlenstoff zu dem von ihm untersuchten Präparat herrührte. Bei meinen Versuchen war das Ausgangsmaterial stets ein ganz reines Präparat, es wurde nämlich der oben beschriebene Reinigungsprozess so lange fortgesetzt, bis der Umwandlungspunkt mit dem der vollkommen reinen Substanz zusammenfiel. Man kann so das bei früheren Versuchen benutzte Material immer wieder verwenden, jedoch ist die Reinigung wegen der die Augen stark angreifenden Dämpfe unangenehm und wegen der Flüchtigkeit mit grossen Verlusten verbunden.

Wenn sich das Präparat als vollkommen rein erwies, wurde es zuerst zwischen Filtrierpapier gut abgepresst, im Exsikkator getrocknet, ca. 20 g davon abgewogen und in einem kleinen Kölbchen in einer möglichst geringen Menge Alkohol gelöst. Luftzutritt zu der alkoholischen Lösung ist dabei so viel als möglich zu verhindern. Hierauf wurde der Lösung eine kleine Menge von Tetrachlorkohlenstoff zuge-

[1]) Lieb. Ann. 275, 149 (1983.)
[2]) l. c. 47.



setzt, der durch zweimaliges Fraktionieren gereinigt war. Die Abwägung desselben geschah mittels einer kleinen gebogenen Pipette, wie sie von Beckmann[1]) für ähnliche Zwecke angegeben worden ist. Die alkoholische Lösung wurde dann unter fortwährendem Umrühren in ein grosses, mit Wasser gefülltes Becherglas gegossen, nach dem Absitzen der Niederschlag mit Wasser gewaschen und, ohne dass er trocken wurde, mit Wasser in den Gefrierpunktsapparat gebracht und nach dem auf S. 713 beschriebenen Verfahren der Umwandlungspunkt bestimmt. Es wurden stets drei Bestimmungen des letzteren gemacht und aus denselben das Mittel genommen. Es zeigte sich dabei, dass der Punkt bei den späteren Versuchen immer etwas höher lag, was wohl von der Verflüchtigung einer geringen Menge Tetrachlorkohlenstoff herrührt, doch ist die Änderung nicht bedeutend. Um eine Vorstellung von dem Verlauf der Versuche zu geben, teile ich von drei Versuchen die Thermometerablesungen mit, welche alle 30 Sekunden gemacht wurden. Die drei direkt nebeneinander stehenden Reihen beziehen sich immer auf die gleiche Substanz und zwar die ersten auf vollkommen reinen Tetrabromkohlenstoff, die folgenden auf isomorphe Mischungen desselben mit Tetrachlorkohlenstoff.

I. Versuch.			II. Versuch.			III. Versuch.		
4·95	5·05	5·06	5·17	5·20	5·21	4·09	4·12	3·94
4·93	4·97	4·99	5·11	5·13	5·10	4·02	4·02	3·84
4·96	4·90	4·93	5·04	5·02	5·01	3·93	3·92	3·75
5·01	4·96	4·91	4·96	4·95	4·90	3·83	3·82	3·67
5·05	5·01	4·94	4·90	4·88	4·81	3·76	3·70	3·58
5·06	5·04	5·00	4·85	4·84	4·81	3·66	3·60	3·51
5·07	5·06	5·03	4·82	4·84	4·88	3·58	3·51	3·51
5·08	5·07	5·04	4·82	4·88	4·91	3·53	3·47	3·52
5·08	5·07	5·05	4·84	4·92	4·92	3·48	3·49	**3·53**
5·09	**5·08**	**5·06**	4·86	**4·94**	**4·93**	3·46	**3·50**	3·52
5·09	5·08	5·06	4·87	4·94	4·93	3·45	3·49	3·52
5·08	5·08	5·05	**4·89**	4·93	4·91	**3·46**	3·48	3·51
5·07	5·06	5·02	4·88	4·91	4·90	3·45	3·45	
5·04	5·02	4·97	4·87	4·89	4·87	3·43		
4·98	4·97	4·92	4·85	4·83	4·82			
	5·08			4·92			3·50	

Wie man aus den Zahlen sieht, bleibt das Thermometer meistens einige Zeit stehen, wenn das Maximum, der Umwandlungspunkt, erreicht ist. Diese Temperatur ist fett gedruckt. Unterhalb ist immer das Mittel für den höchsten Thermometerstand angegeben.

[1]) Diese Zeitschr. 2, 643 (1888).

Die folgende Tabelle enthält Resultate der Untersuchung. In der ersten Spalte steht die angewandte Menge des Tetrabromkohlenstoffs, in der zweiten die des Tetrachlorkohlenstoffs in Grammen; in der dritten der Gehalt c der Mischkrystalle an letzterer Substanz in Molekularprozenten, in der vierten die beobachtete Erniedrigung Δt des Umwandlungspunktes, gegenüber dem der reinen Substanz, in der fünften das Verhältnis der beiden letzteren Zahlen, also die molekulare Erniedrigung; die Bedeutung der beiden letzten Spalten wird weiter unten erörtert werden.

CBr_4	CCl_4	c	Δt	$\frac{\Delta t}{c}$	δ	$\frac{\Delta t + \delta}{c}$
18·67	0·0133	0·155	0·16	1·03	0	1·03
20·72	0·0258	0·269	0·30	1·12	0	1·12
19·91	0·0252	0·273	0·31	1·14	0	1·14
23·24	0·0518	0·481	0·52	1·08	0·04	1·16
18·94	0·0610	0·695	0·66	0·95	0·08	1·07
19·04	0·0771	0·874	0·70	0·80	0·10	0·92
20·24	0·1157	1·23	1·03	0·83	0·20	1·00
19·38	0·1211	1·35	1·07	0·79	0·21	0·95
21·42	0·1921	1·94	1·58	0·81	0·48	1·06

Wie schon erwähnt, muss an diesen experimentell gefundenen Zahlen noch eine Korrektion angebracht werden, da das Auflösen und Wiederausfällen eine kleine Änderung der Konzentration und folglich auch des Umwandlungspunktes bewirkt, was vermutlich zum Teil vom Zurückbleiben einer geringen Menge Tetrachlorkohlenstoff im Wasser, zum Teil von der Verflüchtigung desselben herrührt. Die Grösse des hierdurch entstandenen Fehlers lässt sich experimentell leicht ermitteln. Man bestimmt den Umwandlungspunkt einer isomorphen Mischung, löst dieselbe in Alkohol, und giesst die Lösung in Wasser; bestimmt man nun von dem so gefällten Präparat wieder den Umwandlungspunkt, so findet man ihn etwas höher als vorher. Der Unterschied beider Bestimmungen giebt die Grösse des Fehlers an, welcher durch das Auflösen und Ausfällen entstanden ist. Wenn man also zu den experimentell gefundenen Umwandlungspunkten, wie sie in obiger Tabelle angegeben sind, diese Differenz addiert, so erhält man den richtigen Umwandlungspunkt, d. h. denjenigen, welcher den abgewogenen Mengen entspricht.

Der Betrag dieser Korrektion hängt von der Konzentration ab. Ich habe daher für verschiedene Konzentrationen die Änderung des Umwandlungspunktes bestimmt, welche durch das Auflösen und Ausfällen bewirkt wird. Soll diese Korrektion anwendbar sein, so ist es

notwendig, stets unter den gleichen Bedingungen zu arbeiten und zwar sowohl bei den Hauptversuchen wie bei den zur Bestimmung der Korrektion dienenden. Ich habe deswegen immer annähernd gleiche Substanzmengen angewendet, dieselben in der gleichen möglichst geringen Menge Alkohol aufgelöst und mit der gleichen Menge Wasser ausgefällt. Beachtet man dies nicht, so können grosse Fehler eintreten und die Korrektion wird vollständig zwecklos.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Versuche, welche ich für die Anbringung der obigen Korrektion ausgeführt habe.

In der ersten Spalte stehen die Erniedrigungen des Umwandlungspunktes im Vergleich zu demjenigen der reinen Substanz, in der zweiten der Wert, der sich für diesen Punkt nach dem Auflösen und Ausfällen mit Wasser für das gleiche Präparat ergab; die dritte Spalte enthält die Differenzen δ dieser beiden Grössen, also den Betrag, um welchen sich der Umwandlungspunkt durch den erwähnten Prozess ändert.

Depression vor dem Auflösen und Ausfällen	Depression nach dem Auflösen und Ausfällen	δ
0·22	0·22	0
0·39	0·40	0
1·09	0·87	0·22
1·39	1·07	0·32
1·65	1·12	0·53

Wie man sieht, ist die Grösse δ bei kleinen Konzentrationen unmerklich, wächst aber dann ziemlich rasch. Mit Hilfe dieser Tabelle lässt sich der Wert der Korrektion δ für jede der früher untersuchten Konzentrationen durch Interpolation mit hinreichender Genauigkeit ermitteln. In dieser Weise sind die Werte der Spalte 6 der Tabelle auf S. 717 berechnet, in der 7. Spalte sind dann die Quotienten aus den so korrigierten Erniedrigungen und den Konzentrationen angeführt.

Während die direkt beobachteten molekularen Depressionen (Sp. 5 auf S. 717) mit steigender Konzentration langsam abnehmen, bleiben die korrigierten Depressionen (Spalte 7) genügend konstant. Die Abweichungen vom Mittel sind unregelmässig.

Die Versuche führen also zu dem Resultat, dass die Depression der Konzentration proportional ist. Daraus folgt nach der Formel (8) auf S. 711, dass das Molekulargewicht des fest gelösten Tetrachlorkohlenstoffs in der monoklinen Modifikation das gleiche ist wie in der regulären.

Ein analoger Schluss lässt sich aus den Versuchen von Bellati



und Lussana mit Thallium- und Rubidiumnitrat ziehen; denn auch hier sind die Erniedrigungen dem Gehalt, wenigstens so lang derselbe klein ist, ungefähr proportional. Die Verfasser finden, dass die Depressionen beim Thallium die Hälfte, beim Rubidium den dritten Teil der unter der Annahme, dass der gelöste Stoff nicht in die zweite Modifikation übergeht, berechneten Depressionen betragen. Lässt man diese nicht sehr wahrscheinliche Voraussetzung fallen und nimmt für die gelöste Substanz das einfache Molekulargewicht an, so folgt aus der Formel (8) auf S. 711, dass k, der Teilungskoëffizient des gelösten Stoffes zwischen den beiden festen Phasen, in dem einen Fall ungefähr $^1/_2$, in dem andern ungefähr $^2/_3$ beträgt.

Eine Möglichkeit wäre noch denkbar, durch welche auch die Depression der Konzentration proportional würde, dass nämlich in der Formel (7) auf S. 710 k verschwindend klein wäre, d. h. dass das Teilungsverhältnis für die monokline Modifikation höchst ungünstig wäre. Wenn wir aber bedenken, dass bei der Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser der gelöste Tetrachlorkohlenstoff sich fast vollständig in dem ausgeschiedenen Tetrabromkohlenstoff, der in der monoklinen Modifikation ausfiel, vorfand, so müssen wir daraus schliessen, dass die Neigung des monoklinen Chlorkohlenstoffs Bromkohlenstoff aufzunehmen, sehr gross und demnach obige Annahme sehr unwahrscheinlich ist.

Wie van't Hoff hervorgehoben hat, kann kaum ein Zweifel bestehen, dass die isomorph beigemischte Substanz die gleiche Molekularstruktur und folglich auch das gleiche Molekulargewicht besitzt, wie die reine Substanz. Daher kann man aus dem Molekulargewicht des gelösten Tetrachlorkohlenstoffs auf dasjenige des Bromkohlenstoffs schliessen und also behaupten, dass beiden Modifikationen des letzteren das gleiche Molekulargewicht zukommt. Dies Ergebnis steht im Widerspruch mit einer sehr verbreiteten Annahme, nach welcher die Polymorphie auf Polymerie, also auf Verschiedenheit des Molekulargewichts in den verschiedenen Modifikationen zurückzuführen ist[1]).

Ähnliche Hypothesen sind auch für die verschiedenen Aggregatzustände, insbesondere für den flüssigen und gasförmigen aufgestellt worden und hatten früher viele Anhänger, bis sie seit den Entwicklungen von van der Waals über die Kontinuität beider Zustände mehr und mehr aufgegeben wurden. Ähnlich ist es mit dem festen Aggregatzustand gegangen, wenn auch hier die experimentellen Untersuchungen nicht so zahlreich und nicht so sicher sind. Aus den Arbeiten über

---

[1]) Vergl. z. B. Geuther, Lieb. Ann. **218**, 297 (1883).



die Löslichkeit von Mischkrystallen hat sich nämlich ergeben, dass die Molekulargewichte der festen Körper häufig denen der gelösten gleich sind[1]). Endlich hat vor kurzem R. Schenck[2]) gezeigt, dass das *p*-Azoxyanisol und *p*-Azoxyphenetol, die merkwürdigen von Lehmann untersuchten Substanzen, welche „flüssige Krystalle" bilden, in diesem Zustande das gleiche Molekulargewicht besitzen, wie als isotrope Flüssigkeiten.

Wie in diesen Fällen die Hypothesen, welche die Verschiedenheit des Zustandes auf die Verschiedenheit der Molekulargrösse zurückführen wollten, eingehenderer Untersuchung gegenüber nicht mehr stand hielten, so scheint es auch mit der Polymorphie zu gehen. Freilich lässt sich nichts darüber sagen, inwieweit das Resultat der Versuche von Bellati und Lussana und von mir verallgemeinert werden kann; doch glaube ich, dass dieselben zu dem Schluss berechtigen, dass die Polymerie nicht als eine notwendige Ursache der Polymorphie angesehen werden kann.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich dahin zusammenfassen, dass die Änderung des Umwandlungspunktes eines festen Körpers durch Zusatz eines anderen darin löslichen theoretisch erörtert und ein derartiger Fall, nämlich Mischungen von Brom- und Chlorkohlenstoff experimentell untersucht wurden. Ein vollständiger Vergleich der abgeleiteten Formel mit den Ergebnissen des Experimentes liess sich nicht ausführen, da dieselbe noch unbekannte Grössen enthält, dagegen liess sich aus der gefundenen Proportionalität der Erniedrigung des Umwandlungspunktes mit dem Gehalt der Schluss ziehen, dass die Molekulargrösse des fest gelösten Stoffes in beiden Modifikationen die gleiche ist.

---

[1]) Vergl. die auf Seite 705 citierten Abhandlungen.

[2]) Habilitationsschrift, Marburg 1896. Die Originalarbeit steht mir nicht zur Verfügung.

München, Chemisches Laboratorium des mineralogischen Instituts.

Referate.

219. Nachträgliche Studie über Symmetrielehre von E. von Fedorow (Zeitschr. f. Krystall. 28, 468—482. 1897). Die Abhandlung hat den Zweck, nachdem nun die krystallographische Symmetrielehre allgemeingültig festgestellt ist, zu untersuchen, welche von den verschiedenen Darstellungsweisen methodisch die vollkommenste ist, um mit Hilfe dieses Nachweises eine allgemeine Einigung über die Bezeichnungs- und Ableitungsweise zu erreichen. Es ergiebt sich, dass als Symmetrieelemente die Zusammenstellung: Symmetrieachsen, Symmetrieebenen und zusammengesetzte Symmetrie die zweckmässigste ist. Dies wird im einzelnen ausgeführt. *W. O.*

---

220. Versuch einer Theorie der Thermodynamik der Krystalle von E. von Fedorow (Zeitschrift f. Krystall. 28, 483—501. 1897). Es handelt sich in dieser Abhandlung nicht um das, was man gewöhnlich Thermodynamik nennt, sondern um die Frage, auf welche Weise man die Ausdehnung der Krystalle durch die Wärme am besten krystallgeometrisch darstellt. Durch Neumann ist gezeigt worden, dass immer die Annahme dreier rechtwinkliger Achsen, die nur im Falle des triklinen Systems keine Beziehung zur krystallographischen Form haben, und nach denen die Ausdehnung ein Maximum, ein Minimum und einen mittleren Wert besitzt, genügt. Doch ist auf diese Weise im allgemeinen kein Zusammenhang mit den übrigen Eigenschaften des Krystalls gegeben, und um einen solchen herzustellen, erscheint es nach der Untersuchung vorhandener Beobachtungsreihen unumgänglich, an Stelle der blossen Ausdehnungen nach bestimmten Richtungen auch noch Schiebungen als Ergebnis der thermischen Zustandsänderungen anzunehmen. Auf diese Weise lässt sich z. B. die auffallende Erscheinung deuten, dass der Kalkspat nach den Nebenachsen sich beim Erwärmen zusammenzieht, in welcher Thatsache nach der einfachen Auffassung der Verf. einen Widerspruch mit dem sonst allgemein positiven Ausdehnungskoëffizienten der festen Stoffe sieht. *W. O.*

---

221. Wird das Weltall einmal abwirtschaften? von U. Dühring (Modern. Völkergeist, Sept. 1897). Der Verf. wendet sich in lebhafter Sprache gegen den bekannten Schluss von Clausius und W. Thomson, nach welchem wegen der beständigen Zunahme der Entropie für das Weltall ein schliesslicher Stillstand des Lebens zu erwarten ist. Er hält diesen Schluss nicht für bündig, weil es noch zahlreiche Vorgänge geben könnte, die uns nicht bekannt sind, und die eine der Entropievermehrung gleichwertige Zunahme der verfügbaren Energie bedingen könnten.

Es kann nur gelobt werden, wenn gelegentlich auf die ziemlich weitgehende Extrapolation hingewiesen wird, die thatsächlich in jenen Schlüssen liegt; indessen scheint dem Ref. doch das Ergebnis etwas vertrauenswürdiger, als dem Verf.;



denn der Umstand, dass alle irdischen Bewegungen, soweit wir sie verfolgen können, in Ruhe endigen, ohne dass äquivalente Mengen verfügbarer Energie nachweisbar bleiben, hat sich bisher so allgemein und ausnahmslos erwiesen, dass es jedenfalls wissenschaftlicher erscheint, diese Beobachtung zu verallgemeinern, als Anschauungen zu Liebe, die auf nichtwissenschaftlichem Boden gewonnen sind, zu vermuten, dass für das Weltall gegenteilige Gesetze gelten. *W. O.*

---

222. **Über ein Bad von konstanter Temperatur** von Gouy (Journal de Physique (3) **6**, 479—483. 1897). Ein Wasserbad von etwa 100 Liter wird gegen Wärmeverluste gut isoliert und durch eine elektrisch betriebene kleine Flügelschraube kräftig umgerührt. Der Regulator ist von der gewöhnlichen Form, mit Alkohol gefüllt und durch Quecksilber abgeschlossen; er bethätigt ein Relais, durch das eine Glühlampe aus- und eingeschaltet werden kann, die die Heizung besorgt. Die Glühlampe ist in einem Cylinder von Messing untergebracht, der in das Wasser des Bades versenkt ist.

Um eine möglichst grosse Empfindlichkeit zu erzielen, ist das Gefäss des Regulators aus einer aufgewickelten Röhre von rund 4 m Länge gebildet. Ferner wird der Draht, welcher den Kontakt mit der Quecksilberkuppe herstellt, durch einen kleinen Mechanismus, der mit dem Rührer gleichzeitig bethätigt wird, langsam um etwa 0·15 cm auf- und abbewegt. Hierdurch wird die in den Formänderungen des Meniskus liegende Unempfindlichkeit in weitem Masse überwunden, und der Verfasser giebt an, dass leicht eine Konstanz von 0·0002° auf mehrere Stunden erreicht wird. *W. O.*

---

223. **Der Antagonismus gerinnungsbefördernder und gerinnungshemmender Stoffe im Blute und die sogenannte Peptonimmunität** von K. Spiro und A. Ellinger (Zeitschr. f. physiol. Chemie **23**, 121—159. 1897). Durch Injektion von Pepton wird die Gerinnungsfähigkeit des Blutes dahin verändert, dass es später oder gar nicht erstarrt; die gleiche Eigenschaft hat ein Auszug aus Blutegelköpfen. Die Verf. stellen sich die Aufgabe, die bestimmenden Ursachen dieser Erscheinungen zu ermitteln; die Ergebnisse ihrer zahlreichen und mannigfaltigen Versuche, deren Einzelheiten in der Abhandlung nachzusehen sind, lassen sich wie folgt zusammenfassen.

Man hat mit A. Schmidt anzunehmen, dass die Geschwindigkeit, mit der die Gerinnung des Blutes nach der Entnahme aus dem Körper eintritt, von der Anwesenheit gerinnungshemmender und -befördernder Stoffe abhängt. Die Wirkung dieser Stoffe bezieht sich in erster Linie auf die Abspaltung des Fibrinferments vom Prothrombin (einer Vorstufe des Ferments), erstreckt sich aber auch vielleicht auf die Entstehung von Fibrinogen aus den Vorstufen und auf das fertige Ferment.

Im kreisenden Blute befinden sich die Antagonisten in einem Gleichgewichtszustande, im Aderlassblute gewinnen die befördernden Substanzen die Übermacht. Beide Wirkungen nehmen zu und ab mit der Konzentration der wirksamen Stoffe.

Im Blutegelextrakt ist ein Hemmungsstoff vorhanden, der im Blute allmählich zerstört wird und seine Wirkung verliert. Bei der Peptoninjektion wird ein Hemmungsstoff im Organismus, und zwar wesentlich in der Leber erst gebildet. Daneben tritt im Blut ein Antagonist dieses Hemmungskörpers auf. Die Entstehung beider Stoffe scheint mit dem Zerfall der Leukocyten zusammenzuhängen.

Über die Frage, ob der Antagonist aus dem Hemmungskörper selbst entsteht oder unabhängig von ihm im Organismus gebildet wird, setzen Verf. die Entscheidung aus; die Wahrscheinlichkeit scheint ihnen aber im Sinne der zweiten Möglichkeit zu liegen, derart, dass in diesem Falle das Antitoxin nicht ein Derivat des Toxins ist.

Auf diese Arbeit ist hingewiesen worden, weil dem Ref. das eingehende Studium der katalytischen Erscheinungen, wie er wiederholt ausgesprochen hat, als die nächste grosse Aufgabe der physikalischen Chemie erscheint. Die physiologischen Forschungen haben den unschätzbaren Vorzug, dass sie immer wieder auf die Wichtigkeit und Verbreitung dieser Verhältnisse hinweisen. Ob freilich die wissenschaftliche Aufklärung derselben an diesem schwierigen Material sich wird ermöglichen lassen, ist zweifelhaft genug. Da z. B. noch keine genügende Kenntnis einer so einfachen Erscheinung, wie die Gerinnung der durch Säuren aus den Alkalisilikaten ausgeschiedenen Kieselsäure vorliegt, bei der die massgebenden Umstände sich viel leichter erforschen lassen, so muss immerhin gesagt werden, dass die allgemeine Chemie wie in vielen anderen Fällen noch nicht das ihrige gethan hat, um der physiologischen Chemie die erforderlichen Grundlagen zu liefern. *W. O.*

---

224. Über die Laccase, ein neues lösliches Ferment mit oxydierenden Eigenschaften von G. Bertrand (Annales chim. phys. (7) 12, 115—140. 1897). Der Verfasser hat die einzelnen Arbeiten, über die nach anderer Quelle hier bereits berichtet worden ist (24, 541), zusammengestellt und mit einer vielfach interessanten geschichtlichen Einleitung versehen. Inhaltlich ist zu ergänzen, dass die durch wiederholte Fällung mit Alkohol aus dem Milchsaft des Lackbaumes erhaltene Fermentsubstanz die Eigenschaften eines Gummis hat. Es ist indessen wahrscheinlich, dass die Fermentwirkung nicht diesem Gummi zukommt, sondern einer ihn begleitenden stickstoffhaltigen Substanz, deren Menge jedoch sehr gering ist. *W. O.*

---

225. Doppelte und dreifache Linien im Spektrum durch äussere magnetische Kräfte, II. von P. Zeeman (Phil. Mag. (5), 44, 255—259. 1897). Die Mitteilung enthält weitere Angaben über die magnetische Beeinflussung von Spektrallinien. Es gelang, aus der blauen Kadmiumlinie ein Triplet zu erhalten, bei dem der Theorie gemäss die beiden äusseren Linien senkrecht zu der mittleren polarisiert waren, so dass je nach der Stellung des Nikols eine einfache, doppelte oder dreifache Linie gesehen werden kann. Auch wurden einige sorgfältigere quantitative Bestimmungen ausgeführt, deren Ergebnis mit dem früher erhaltenen (23, 383 und 24, 550) bestens übereinstimmt. *W. O.*

---

226. Zur Physiologie der Phosphorescenz von Fr. Kutscher (Zeitschr. f. physiolog. Chemie 23, 109—114. 1897). Gegenüber abweichenden Meinungen wird festgestellt, dass das Leuchten faulen Holzes von Pilzwucherungen herrührt. Es gelang leicht, den Pilz auf Tannenholz zu züchten; auf Agar oder Gelatine war dies erst möglich, wenn diese Stoffe mit Abkochungen von Buchenrinde versetzt wurden. Das Leuchten erfolgt insbesondere am jungen Mycelium; das ältere färbt sich dunkelbraun und leuchtet nicht mehr. Fruchtbildung zu erzielen gelang bei den Kulturen nicht. *W. O.*



Autoren-Register zu Band XXII, XXIII und XXIV.

R bedeutet Referat.

Sach-Register zu Band XXII, XXIII und XXIV.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

Bemerkung.

Die Herren Mitarbeiter erhalten 50 Abzüge ihrer Abhandlungen gratis, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. — Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, thunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Im Interesse der bevorstehenden allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit die wichtigsten Ergebnisse derselben durch den Autor zusammengefasst werden.

Bücher und Abhandlungen, deren Besprechung gewünscht wird, sind portofrei an die Herausgeber zu senden; auch werden die Verfasser von anderweit gedruckten Abhandlungen aus dem Gebiet der physikalischen Chemie um gefällige Einsendung von Separatabdrücken zum Zwecke des Referierens ersucht.

Die geschäftliche Redaktion führt **W. Ostwald.***

Die Herausgeber: **Wilh. Ostwald** und **J. H. van't Hoff.**

Der Verleger: **Wilhelm Engelmann.**

* *Sendungen an den Herausgeber W. Ostwald sind nach Leipzig, Linnéstrasse, physikalisch-chemisches Institut, zu richten.*

Verlag von **Wilhelm Engelmann** in Leipzig.

Soeben erschien:

ARBEITEN
DES
PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN INSTITUTS
DER
UNIVERSITÄT LEIPZIG
AUS DEN JAHREN 1887 BIS 1896

GESAMMELT UND HERAUSGEGEBEN
VON
PROF. DR. **WILHELM OSTWALD**
DIREKTOR DES INSTITUTS.

Vier Bände.
gr. 8. Geh. Mk. 36.—; geb. (in Halbfranz.) Mk. 48.—.

Daraus einzeln:

Erster Band: 1. Allgemeines. 2. Die elektrische Leitfähigkeit gelöster Stoffe. 3. Die Dissociation der Säuren. 4. Die Dissociation der Basen. Mit 22 Textfiguren. geh. Mk. 11.—; geb. Mk. 14.—.

Zweiter Band: 5. Bestimmung von Molekulargewichten. 6. Das homogene Gleichgewicht. 7. Das heterogene Gleichgewicht. 8. Reaktionsgeschwindigkeit. Mit 48 Textfiguren. geh. Mk. 10.—; geb. Mk. 13.—.

Dritter Band: 9. Kontaktpotentiale. 10. Theorie der Kette. 11. Anwendung der Theorie der Kette. 12. Polarisation. Mit 79 Textfiguren. geh. Mk. 12.—; geb. Mk. 15.—.

Vierter Band: 13. Innere Reibung und Diffusion. 14. Optische Verhältnisse. 15. Thermische- und Volumverhältnisse. 16. Physikochemische Untersuchung einzelner Stoffgruppen. Verschiedenes. Mit 38 Textfiguren. geh. Mk. 11.—; geb. Mk. 14.—.

═ Die vorstehenden, bereits sämtlich in der „Zeitschrift für physikalische Chemie“ veröffentlichten **„Arbeiten des physikalisch-chemischen Instituts“** erscheinen hiermit gesammelt zu der **am 3. Januar 1898** stattfindenden Eröffnung des neuen Institutsgebäudes. ═

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.





LICKENRIED
BUCHBINDEREI
MÜNCHEN

